



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

EVALUACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA Y SEDIMENTO DEL RÍO
CALERA, SECTOR EL PACHE, CANTÓN PORTOVELO, PROVINCIA DE
EL ORO

ORDOÑEZ MENDOZA KATY CARINA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

EVALUACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA Y SEDIMENTO DEL
RÍO CALERA, SECTOR EL PACHE, CANTÓN PORTOVELO,
PROVINCIA DE EL ORO

ORDOÑEZ MENDOZA KATY CARINA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

EVALUACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA Y SEDIMENTO DEL RÍO CALERA,
SECTOR EL PACHE, CANTÓN PORTOVELO, PROVINCIA DE EL ORO

ORDOÑEZ MENDOZA KATY CARINA
BIOQUÍMICA FARMACÉUTICA

LAM VIVANCO ADRIANA MERCEDES

MACHALA, 18 DE SEPTIEMBRE DE 2019

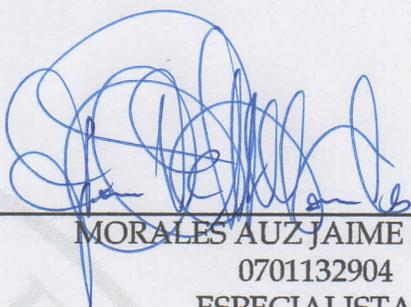
MACHALA
2019

Nota de aceptación:

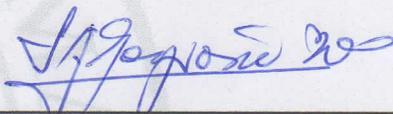
Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado EVALUACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA Y SEDIMENTO DEL RÍO CALERA, SECTOR EL PACHE, CANTÓN PORTOVELO, PROVINCIA DE EL ORO, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.



LAM VIVANCO ADRIANA MERCEDES
0704798776
TUTOR - ESPECIALISTA 1



MORALES AUZ JAIME ROBERTO
0701132904
ESPECIALISTA 2



LOGRONO BARRIONUEVO JORGE ISRAEL
1705120192
ESPECIALISTA 3

Machala, 18 de septiembre de 2019

agua as

INFORME DE ORIGINALIDAD

0%

INDICE DE SIMILITUD

0%

FUENTES DE
INTERNET

0%

PUBLICACIONES

0%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

www.inti.gov.ar

Fuente de Internet

<1%

2

saludpublica.mx

Fuente de Internet

<1%

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias

< 15 words

Excluir bibliografía

Activo

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

La que suscribe, ORDOÑEZ MENDOZA KATY CARINA, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado EVALUACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA Y SEDIMENTO DEL RIÓ CALERA, SECTOR EL PACHE, CANTÓN PORTOVELO, PROVINCIA DE EL ORO, otorga a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 18 de septiembre de 2019



ORDOÑEZ MENDOZA KATY CARINA
1900680768

DEDICATORIA.

Dedico este trabajo especialmente a Dios y la Virgen del Cisne por regalarme la vida y fuerza para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se me presentaban.

A mis padres: Bolívar Ordoñez y Carmen Mendoza quienes han brindado todo su apoyo incondicional, confianza, amor y comprensión a lo largo de toda mi carrera universitaria, a mis hermanos Ismael, Patricio, Jhuliana, Lida quienes me brindaron todo su cariño.

Katy Ordoñez.

AGRADECIMIENTO.

Agradezco primeramente a Dios y a la Virgen del Cisne por regalarme la vida, sabiduría y fortaleza en momentos difíciles.

A mis queridos padres y hermanos quienes han sido mi apoyo incondicional en lo largo de mi carrera universitaria y gracias a ustedes pude culminar esta meta tan anhelada para mi.

A mi tutora, Bioquímica Farmacéutica Adriana Lam Vivanco, Mgs quien me brindó todo su amistad y confianza para desarrollar la tesis, brindándonos sus conocimientos en el transcurso de la investigación.

Estoy eternamente agradecida a nuestros docentes de la Carrera de Bioquímica y Farmacia que me guiaron y otorgaron sus conocimientos y experiencias a lo largo de nuestra formación académica.

RESUMEN

Desde la época colonial, ha existido la presencia de actividades mineras, mismas que se encuentran en la región sur del país. El sector el Pache cuenta con 85 concesiones mineras, para la explotación de oro, cobre y plata, siendo estas actividades una de las principales fuentes de contaminación por metales pesados más persistentes del planeta entre ellos se encuentra el arsénico que es extremadamente tóxico, el cual se forma a partir de sulfuros minerales expuestos a procesos de meteorización durante la excavación, estos residuos generados por las concesiones mineras son eliminados directamente sin recibir algún tratamiento antes de ser arrojados al río, provocando una gran contaminación de agua, el cual afecta a los pobladores que habitan cerca del cauce, ocasionándoles diversas enfermedades a corto plazo como: vómito, dolor de cabezas, diarrea mientras que a largo plazo este metaloide ocasiona el cáncer de vejiga, pulmones y la enfermedad de hidroarsenismo crónico regional endémico conocida como HACRE o arsenicosis que se trata de trastornos dermatológicos de la piel donde incluyen la aparición de hiperhidrosis que es la sudoración excesiva de las manos y los pies, hiperqueratosis la aparición de callosidades en las mismas regiones y la melanodermia que son alteraciones de la pigmentación de la piel todo estos es originada por la ingesta de agua y alimentos contaminados naturalmente por arsénico. El objetivo del presente estudio tiene como finalidad de evaluar las concentraciones de arsénico en agua y sedimento del río Calera del sector el Pache. El método utilizado en la presente investigación para determinar arsénico en muestras de agua y sedimento fue la espectroscopia de absorción atómica de llama. Se trabajó con 15 muestras de agua ubicados en los sitios de Bussan, Pache, Puente Negro, Río Salati y 9 muestras de sedimento en tres puntos localizados en los sitios de Bussan, Pache y Puente Negro, durante los meses de mayo a agosto, su colecta se realizó bajo las normas INEN 2176. El promedio de las concentraciones de arsénico obtenido en muestras de agua fue 0,61044 mg/L con concentraciones mínimas de 0,5933 mg/L en el puente Negro y máximas de 1,3225mg/L en el sector el Pache, sin embargo, la concentración de arsénico promedio en muestra de sedimento fue de 8,9295mg/L con concentraciones mínimas 12,1233mg/L en el puente de Bussan y máximas 18,2000mg/L en el puente Negro. Estos valores encontrados en muestras de agua representan 93,33% y en sedimento el 77,78% concentraciones que superan el límite máximo permitido por las normas nacionales e Internacionales de calidad de agua destinadas para el consumo humano (OMS, INEN 1108) y para sedimento la norma internacional Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Aquatic life, lo cual me permitió concluir que las actividades antropogénicas afectan la calidad de agua.

Palabras claves: arsénico, agua de río, contaminación, espectroscopia de absorción atómica de llama, minería.

ABSTRACT

Since colonial times it has existed the presence of mining activities found themselves in the southern region of the country. The sector Pache has 85 mining concessions, these mining activities are responsible for one of the sources of pollution by more persistent heavy metals on the planet including arsenic extremely toxic which is formed from mineral sulfides exposed to processes is weathering during the process of excavation, on the other hand the waste generated by mining concessions are eliminated directly without receiving any treatment before being thrown into the river causing heavy pollution of water, affecting residents who live near the river causing various diseases short term as vomiting, sore heads diarrhea and run this metalloid causes cancer of bladder, lung and disease of regional hidroarsenismo endemic known HACRE or arsenicosis that are dermatologic skin disorders including the onset of hyperhidrosis is excessive sweating hands and feet, hiperqueratosis the appearance of calluses in the same regions and melanoderma which are skin disorders that are impaired skin pigmentation all these is caused by water intake water and food naturally contaminated by arsenic. The objective of this study aims to assess arsenic concentrations of river Calera water and sediment from the Pache sector, by the technique of Atomic absorption spectroscopy with flame. Arsenic was determined in water samples in four sampling points located on sites Bussan, Pache, Puente Negro, Rio Salati while sediment samples was performed in three sampling points located in sites Bussan, Pache and Puente Negro, during the months of June and July by spectroscopy technique flame atomic absorption, all samples of water and sediment were collected under inen standards INEN 2176. The method used for the determination of arsenic has a high sensitivity and precision for the quantification of arsenic. Therefore, we conducted the study on 15 water samples and 9 sediment samples for the determination of arsenic in the Calera river basin during the period from May to August 2019. The average arsenic concentration in water 0, 61044 mg / L with minimum concentrations of 0.5933 mg / L in the Puente Negro and maximum 1,3225mg / L in the El Pache and average concentration of arsenic in sediment sample is 8,9295mg / L concentrations 12,1233mg minimum / L on the Puente Bussan and maximum 18,2000mg / L in the Puente Negro. The values found are 93.33% in water samples analyzed and 77.78% in sediment. the values allowed by the standards are above the norms for national and international para el consume de human consumption (WHO, 1108 INEN) and sediment international standard Canadian sediment quality Guidelines for Protection of Aquatic Life, which allowed me to conclude that anthropogenic activities it affects water quality.

Keywords: arsenic, river water, pollution, spectroscopy absorption atomic flame, mining.

ÍNDICE GENERAL.

DEDICATORIA.	1
AGRADECIMIENTO.	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE TABLAS.	7
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.	8
INTRODUCCIÓN.	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	12
JUSTIFICACIÓN.	12
OBJETIVOS.	13
OBJETIVO GENERAL.	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	13
HIPÓTESIS.	14
VARIABLES.	14
Variable Independiente	14
Variable dependiente	14
1. MARCO REFERENCIAL	15
1.1. Agua.	15
1.1.1. Ciclo hidrológico del agua	15
1.2. Arsénico.	16
1.2.1. Tipos de arsénico.	18
1.2.1.1. Inorgánico.	19
1.2.1.2. Orgánico.	19
1.2.3. Ciclo biogeoquímico del arsénico.	20
1.2.3. Fuentes de exposición al arsénico.	21
1.2.4. Oxidación y reducción del arsénico	22
1.2.4.. Arsénico en sedimento.	24
1.2.5. Toxicidad del Arsénico.	24
1.2.6. Exposición ocupacional y ambiental al arsénico.	26
1.3. Normas Internacional y Nacional	27
1.4. Bases legales.	28
1.4.1. Capítulo Segundo (Derecho del Buen vivir).	28
1.4.2. Sección primera (agua y alimentación)	28
1.4.3. Sección segunda (ambiente Sano).	28
2. DISEÑO METODOLÓGICO.	29
2.1. Tipo de investigación.	29

2.1.1. Metodología.	29
2.2. Área de estudio.	29
2.2.1. Límites:	29
2.2.3. Clima.	30
2.2.4. Flora y Fauna.	30
2.2.5. Aves.	31
2.2.6. Mamíferos.	31
2.3. Ubicación de los puntos de muestreo.	31
2.4. Equipos y Materiales.	33
2.5. Identificación de las muestras.	34
2.6. Colecta de muestras de agua.	34
2.8. Colecta de muestras de sedimento.	35
2.9. Transporte y preservación de la muestra.	35
2.10. Técnica y equipo utilizado para la determinación de arsénico.	37
2.10.1. Espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS).	37
2.10.2. Descripción de la técnica.	37
2.10.3. Análisis de las muestras de agua.	38
2.10.4. Análisis de las muestras de sedimento.	39
2.10.5. Procedimiento y Análisis de datos.	39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1. Muestras de agua.	40
3.2. Muestras de sedimento	45
4. CONCLUSIÓN.	52
5. RECOMENDACIONES.	53
6. BIBLIOGRAFÍA.	54

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Propiedades físicas y elementales del arsénico.....	19
Tabla 2 : Las reacciones de disociación y las correspondientes de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 son las siguientes.....	25
Tabla 3 : Valores de Referencia para el Arsénico (Según la OMS,INEN).....	30
Tabla 4: Ubicación geográfica de los puntos de muestreo.....	35
Tabla 5: Concentraciones de arsénico en agua residual del Sector el Pache – Portovelo.....	43
Tabla 6: Determinación estadístico de la concentración de arsénico en agua residual del sector el Pache- Portovelo.....	44
Tabla 7: Distribución de la frecuencia de concentración de arsénico en el agua del Río Calera del sector el Pache, cantón Portovelo.....	45
Tabla 8 : Comparación de la concentración de arsénico en agua residual del Río Calera con los límites establecidos dentro de las normas nacionales e internacionales.....	46
Tabla 9: Estadístico descriptivo de las concentraciones de arsénico de acuerdo a los puntos de muestreo.....	46
Tabla 10 : Pruebas de Normalidad.....	47
Tabla 11: Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento del Sector el Pache – Portovelo.....	48
Tabla 12: Determinación estadística de la concentración de arsénico en muestras de sedimento del Río Calera del Sector el Pache del cantón Portovelo.....	49
Tabla 13: Distribución de frecuencias de la concentración de arsénico en muestras de sedimento del Río Calera.....	49
Tabla 14: Comparación de las concentraciones de arsénico en muestra de sedimento del Río Calera con los límites establecidos por la ley vigentes.....	50

Tabla 15: Estadístico descriptivos de concentraciones de arsénico en muestras de sedimento.....51

Tabla 16 : Pruebas de Normalidad.....52

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.

Ilustración 1: Componentes del ciclo hidrológico.....18

Ilustración 2: Formas inorgánicas de arsénico.....21

Ilustración 3: Concentraciones de arsénico en pescados de mar.....22

Ilustración 4 : Ciclo biogeoquímico del arsénico.....23

Ilustración 5: Representación pictórica de oxidación de arsénico en condiciones de oxidación y reducción.....25

Ilustración 6: Exposición al arsénico mediante la ingesta de agua y suelo.....27

Ilustración 7: Ubicación de la zona de estudio.....33

Ilustración 8: Mapa topográfico del río Calera.....38

Ilustración 9: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°1. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Bussan.....39

Ilustración 10: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°2. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Pache.....39

Ilustración 11: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°3. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Puente Negro.....39.

Ilustración 12: Equipo de protección durante el muestreo.....40

Ilustración 13: Espectroscopia de absorción atómica de llama.....41

Ilustración 14: Distribución de frecuencias de las concentraciones de Arsénico en agua residual del Río Calera del Sector el Pache.....	45
Ilustración 15: Concentraciones de las medias de los 4 puntos tomados de arsénico en agua residual de Río Calera del Sector el Pache.....	47
Ilustración 16 : Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento.....	50
Ilustración 17: Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento en los tres puntos.....	52

INTRODUCCIÓN.

La presente investigación se llevó a cabo en el sector el Pache ubicado al sur de la Provincia del Oro que corresponde a un antiguo sector minero cuya extracción y explotación de minerales se remonta desde la época de la Colonia.

En el sector el Pache existe la presencia del río Calera que está siendo afectado por acciones antropogénicas como: deforestación, industria, agricultura, minería, en las actividades mineras se evidencia el uso excesivo de productos químicos para la extracción de minerales, estos residuos son evacuados de manera directa o indirecta al río Calera sin recibir algún tratamiento, no obstante el agua de este río es utilizada para fines domésticos y agrícolas por la población que la habitan en áreas muy cercanas a su cauce.

Siendo el agua subterránea una fuente primordial para el suministro público de agua potable para muchos países, donde en algunos países la sequía y disminución de agua se ha convertido en uno de los más grandes problemas, la escasez de agua potable se debe al agotamiento del volumen de agua subterránea por la existencia de altas concentraciones de arsénico y nitratos ¹. Razón por la cual se pretende evaluar los niveles de arsénico en agua y sedimento del río Calera, con la finalidad de comunicar a la comunidad científica acerca de la contaminación que existe en este sector.

El interés es académico debido a que es un requisito primordial para obtener el título de Bioquímico Farmacéutico, como también de interés médico para conocer si las concentraciones de arsénico en el río Calera se encuentran dentro de los valores permisibles del reglamento de calidad de agua para el consumo humano en el Ecuador.

La metodología de estudio es de tipo descriptivo, empleando la técnica de Espectroscopia de absorción atómica de llama. La elección de la técnica está condicionada por su sensibilidad y precisión necesaria para el análisis de arsénico en muestras de agua y sedimento.

Mi trabajo está resumido en cuatro capítulos: en el primer capítulo consta de un resumen, la introducción el problema, objetivos, hipótesis y variables en el segundo capítulo presenta el marco teórico conteniendo toda la información científica que necesite para la realización de mi trabajo.

En el tercer capítulo describe los materiales utilizados para la toma de las muestras de agua y sedimento, la técnica que se empleó en el laboratorio es la Espectroscopia de absorción atómica de llama.

En el cuarto capítulo se describe los resultados obtenidos, previamente a una discusión de los mismos en comparación valores permisibles del reglamento de calidad de agua para el consumo humano en el Ecuador, finalmente se realizó una conclusión de trabajo realizado, anexando fotos de la toma de muestras de agua y sedimento.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

¿Existe concentraciones de arsénico en agua y sedimento en el río Calera que superan los límites permisibles según las normas Nacionales e Internacionales de calidad de agua destinadas para el consumo humano?

JUSTIFICACIÓN.

El problema de contaminación con arsénico en aguas naturales ha sido discutido extensamente en estos últimos años, debido a los efectos adversos que provoca en la salud humana. Un considerable número de recursos hídricos han sido identificados con concentraciones que exceden el límite de 10 ug/L dado por la Organización Mundial de la Salud en regiones como: México, China, Taiwán, Perú.

En el Ecuador también se ha determinado elevadas concentraciones de arsénico en la provincia de Imbabura en los manantiales geotérmicos de Cachimiro presentando concentraciones de 0,976mg/L; provincia de Pichincha se encuentran concentraciones de arsénico en agua subterránea que varían desde 0.012 a 0.047 mg/L, mientras que en los sedimentos es relativamente alta con 230 mg, en la provincia de Napo se encuentra la Laguna Papallacta que presenta concentraciones de 1.090 – 7.852mg/L ⁴.

En la provincia de El Oro se encuentra ubicado el sector el Pache que corresponde a una zona minera, que cuenta con 85 concesiones y 37 plantas de beneficio, generando 500,00 toneladas de residuos anuales. Un estudio realizado por la FUNSAD en el río Pindo donde converge el río Calera y Amarillo se encontraron concentraciones de 369,00 y 880,00 mg/Kg niveles que sobrepasan el límite permisible por la norma de calidad ambiental ².

En este sector se realizan procesos de extracción de minerales desde la reducción del mineral en bruto hasta su fase de lixiviación durante estos procesos se requiere el empleo de productos químicos lo que generan una gran cantidad de desechos tóxicos que son arrojados directamente al río ². Provocando cambios físicos y químicos del agua, donde el río torna de

color gris debido a la cantidad de sedimento que son evacuados por diferentes plantas de beneficio que encuentran ubicadas alrededor del río ³. Esta contaminación por arsénico en aguas subterráneas es un gran problema de la salud porque más del 90% de las personas dependen de agua subterránea para beber y otros usos domésticos, además conduce a la pérdida de la producción agrícola y ganadera ⁵.

Por lo expuesto decidimos realizar este trabajo de investigación con fin de evaluar la concentración de arsénico en el agua y sedimento del río Calera mediante el método de espectroscopia de absorción atómica de llama para determinar si la concentración encontrada se encuentra dentro de los valores permisibles por las normas Nacionales e Internacionales de calidad de agua destinadas para el consumo humano.

El propósito de realizar de este trabajo de investigación es identificar un problema de salud pública, puesto a que estaríamos ante un caso de intoxicación crónica por la presencia de arsénico que podría estar afectando a la calidad de vida de los habitantes del sector el Pache y a la vida acuática que existe en este río. A su vez dejar como base este trabajo para futuras investigaciones.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Cuantificar los niveles de arsénico en agua y sedimento del río Calera del Sector El Pache, utilizando la técnica de Espectroscopia de absorción atómica de llama.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a) Determinar la concentración de arsénico en muestras de agua de río.
- b) Determinar la concentración de arsénico en muestras de sedimento.
- c) Comparar las concentraciones de arsénico en muestras de agua de río, con las concentraciones de las muestras sedimento.

- d) Comparar los valores obtenidos arsénico en muestras de agua de río con los valores permisibles de las normas Nacionales e Internacionales de calidad de agua destinadas para el consumo humano (OMS, INEN 1108).
- e) Comparar los valores obtenidos de arsénico en muestras de sedimento con los valores permisibles de la norma internacional Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Aquatic life.

HIPÓTESIS.

La concentración de arsénico en agua y sedimento del río Calera, superan los límites permisibles por las normas Nacionales e Internacionales de calidad de agua destinadas para el consumo humano.

VARIABLES.

Variable Independiente

Arsénico

Variable dependiente

Aguas y sedimentos contaminados.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1. Agua.

El agua es un disolvente universal que desempeña un papel fundamental en todos los procesos geológicos y biológicos conocidos, las propiedades fisicoquímicas del agua están controladas por la red del enlace de hidrógeno (H), que se compone de interacciones intermoleculares de la molécula de agua, estas interacciones son dinámicas y debido a la forma molecular y al movimiento dipolar del agua, cada molécula puede formar hasta 4 enlaces de hidrógeno directos ⁶.

El agua cubre más del 70% de la superficie del planeta, distribuida en ríos, aire, océanos, lagos, suelo, siendo un recurso esencial para la vida, posee propiedades únicas que la hacen esencial para la vida, debido a que posee una gran capacidad calorífica ayuda a regular el clima del mundo, sin embargo, el agua se presenta en tres fases: líquida, sólida y gaseosa ⁷.

1.1.1. Ciclo hidrológico del agua

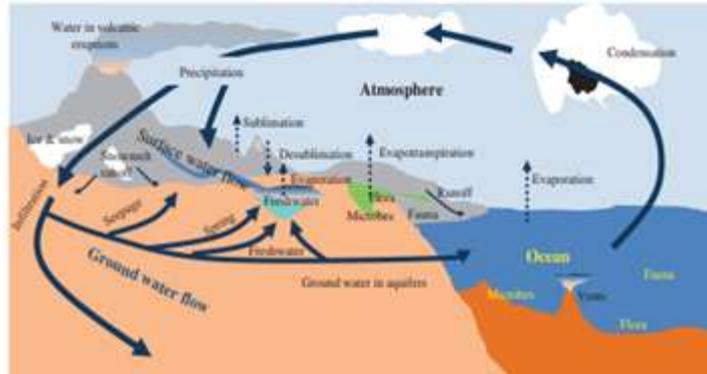
En general el ciclo hidrológico es la combinación de las vías fluviales posibles entre la atmósfera, litosfera, biosfera y la hidrosfera, además formas específicas dentro de cada esfera ⁸. Juega un importante papel crucial en el sistema de la tierra, en particular en los procesos globales de intercambio de masa y calor, actuando como un termostato climático que se basan en el intercambio continuo de agua entre la materia viva y el medio ambiente, de hecho, el agua es un portador universal y solvente de sustancias, en esencial de la vida y componente principal de la materia viva ⁹.

El ciclo hidrológico comienza a partir de los cuerpos de agua libres como: océanos, mares, lagos y ríos a través del proceso de evaporación y se cierra a si mismo después de las etapas de formación de nubes, lluvia, escorrentía, aguas superficiales y depósitos de agua subterránea ⁸.

Unos de los elementos básicos es la evaporación de agua, realizando un cambio de estado de fase líquida a gaseosa, donde el calor del sol contribuye con energías necesarias para romper los enlaces que mantienen unidas a las moléculas de agua, cuando la humedad relativa del aire llega a un 100% es decir está en un punto de saturación, comienza el proceso de condensación el cual el vapor de agua del aire se convierte en agua líquida dando la formación de las nubes, pero en condiciones de presión y temperatura estas nubes originan precipitaciones, en algunas veces las precipitaciones dan forma de nieve y se acumulan en

glaciares, su punto de fusión con el resto de precipitación da lugar al agua superficial y subterránea ¹⁰.

Ilustración 1: Componentes del ciclo hidrológico ¹¹.



El agua se ve afectada por factores naturales o procesos antropogénicos, los factores como el uso del suelo, la producción ganadera, industrial y agrícola y el aumento de residuos municipales incrementan la carga de metales pesados en el agua, razón por la cual afectan el ciclo hidrológico ¹². Además, un efecto indirecto como el calentamiento de la atmósfera por el aumento de las concentraciones de gases de efectos invernaderos puede conducir a impactos atmosféricos como el aumento del nivel del mar y la contaminación del agua ¹¹.

La contaminación de arsénico en agua subterránea, se debe a que este metaloide se encuentra en el subsuelo, al estar tanto tiempo en contacto con el agua, se termina por disolverse razón por la cual existe la contaminación en aguas subterráneas ¹².

1.2. Arsénico.

El arsénico es un elemento número 33 de la tabla periódica y es un metaloide ubicuo de origen natural que está presente en: rocas, suelos, agua y aire ¹³. Fue identificado en 1250 AC por el alemán Albertus Magnus ¹⁴. Debido a que el arsénico tiene propiedades tanto metálicas como no metálicas se clasifica químicamente como un metaloide ¹⁵.

Este metaloide se clasifica como uno de los elementos químicos más tóxicos y carcinogénicos, representando un serio problema en varios países del mundo ¹⁶. Existen cuatro estados de oxidación: Arsina (As^{-3}), Arsénico metaloide (As^0), Arsenito (As^{+3}) y Arseniato (As^{+5}), pero la mayoría de los compuestos arsenicales se encuentran en los alimentos ¹⁷.

El arsénico se distribuye ampliamente en 320 minerales, pero los minerales más comunes son: arsenopirita ($FeAsS$), oropimente (As_2S_3), realgar (AsS/As_4S_4) y la pirita donde el

arsénico se encuentra en una solución sólida ¹⁸. su liberación va a depender de fuentes naturales y fuentes antropogénicas.

Comúnmente se encuentran en depósitos minerales que contienen sulfuro, especialmente con la mineralización del oro, el oropimente debido a su color dorado se usaba en la antigüedad como pigmento y tinte, mientras que el realgar era un pigmento rojo común en pinturas y tintes, su liberación es un proceso lento como el resultado de la meteorización del mineral, sin embargo, las fuerzas físicas como la molienda, trituración y pulverización aumentan la liberación de este metaloide ¹⁹.

El arsénico es utilizado en la agricultura como: pesticidas, herbicidas, desecantes de algodón y conservantes de madera, además se usa como bronceador o decolorante en la fabricación de vidrio y esmaltes, es empleado como aditivo en la producción de varias aleaciones para aumentar la dureza y resistencia, el arsénico inorgánico es usado para la alimentación de los cerdos y aves de corral como medicamento antimicrobiano ²⁰.

Tabla 1: Propiedades físicas y elementales del arsénico ¹⁹.

Propiedades	Valores
Número atómico	33
Masa atómica	74.9216 g/mol
Apariencia	Escamas grises, quebradizas y no metálicas
Electronegatividad según la densidad	2.0
Densidad	5.7 g/cm ³ at 14°C
Volumen molar	13.08 cm ³ /mole

Punto de fusión 814°C (36 atm)

Punto de ebullición 615°C (sublimación)

Calor específico 0.33 J/g K

Radio der Van de Waals 0.139 nm

Radio jónico 0.222 nm (-2) 0.047 nm (+5) 0.058 (+3) 8

Isótopos [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³

Cáscara electrónica 947 kJ/mol

Energía de primera ionización 1798 kJ/mol

Energía de segunda ionización 2736 kJ/mol

Fuente: Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure 2015 ¹⁹.

Elaborado por: Swaran J.S. Flora

1.2.1. Tipos de arsénico.

Desde el punto biológico y toxicológico los compuestos de arsénico se pueden clasificarse en tres grupos principales: arsénico inorgánico, compuestos orgánicos, y el gas arsina ²⁰.

Cuando se combina con oxígeno, cloro y azufre es denominado arsénico inorgánico, pero combinado con carbono e hidrógeno se llama arsénico orgánico ¹⁵.

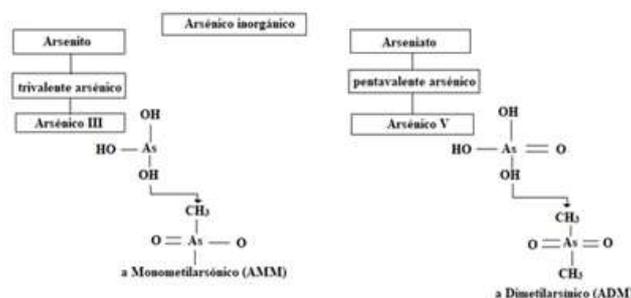
En general el arsénico inorgánico es más tóxico que el orgánico, los compuestos inorgánicos son abundantes en agua subterránea misma que es utilizada para beber en varios países de todo el mundo por ejemplo en Bangladesh, mientras que los compuestos orgánicos se encuentran principalmente en el pescado, lo que da lugar a una exposición humana, responsable de causar carcinogenicidad a millones de personas ²¹.

1.2.1.1. Inorgánico.

Los principales compuestos de arsénico inorgánico que se encuentran en el agua son específicamente el arsenito (As III) y el arseniato (As V) ¹⁵. Los compuestos inorgánicos trivalentes de arsénico más frecuentes son: trióxido de arsénico, el arsenito sódico, y el tricloruro de arsénico y los compuestos inorgánicos pentavalentes son el pentóxido de arsénico, ácido arsénico ²².

El arsénico inorgánico ingerido a través del agua se absorbe rápidamente en el torrente sanguíneo y se transporta al hígado, donde se metaboliza a través de procesos de metilación para generar los metabolitos de ácido monometilarsónico (MMA) y el ácido dimetilarsínico (DMA), la mayoría de los compuestos inorgánicos se excretan en la orina, sin embargo, algunos se depositan en el hígado, riñones, pulmón, vejiga por lo que produce el cáncer ²³.

Ilustración 2: Formas inorgánicas de arsénico ²⁴.



1.2.1.2. Orgánico.

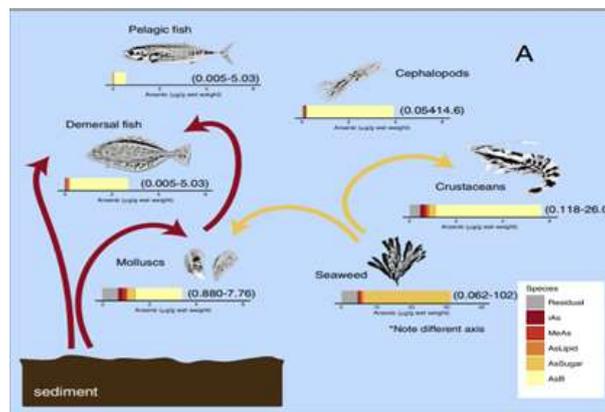
Los compuestos orgánicos más comunes de arsénico son: el ácido arsanílico, ácido dimetilarsínico, ácido dimetilarsínico y arsenobetaina ²². Además, también encontramos los siguientes compuestos orgánicos: arsenobetaina, arsenocolina, sales del ácido

trimetilarsónico, arsenozúcares y lípidos que contiene arsénico, estos compuestos se encuentran principalmente en los organismos marinos que se han identificado en peces ²⁵. Son relativamente menos tóxicos para los seres humano, los cuales son eliminados fácilmente por el organismo a diferencia de los compuestos inorgánicos ²⁶.

Los arsenozúcares están asociadas a las algas marinas que se acumulan a partir del agua del mar en concentraciones de (20 a 100 mg/kg de peso seco), los moluscos y crustáceos pueden contener arsenozúcares en concentraciones bajas, se ha demostrado que los arsenozúcares son directamente sintetizados por el fitoplancton ²⁷.

Varios autores han identificado a la arsenobetaina (AB) como la especie de arsénico predominante en peces de agua dulce como es la trucha arcoiris, trucha marrón, estas especies están vinculadas directamente a la dieta ¹³. Experimentalmente el AB (arsenobetaina) se ha demostrado ser eficiente absorbida del agua de mar por los mejillones, mientras que el camarón y pescado acumulan AB de manera eficiente en la comida, el arsénico lípido en estos incluye ácidos grasos (AsFA), hidrocarburos (AsHC) y glicofosfolipidos (AsPL), estos se encuentran en pescados grasos y los aceites de pescado y en las algas marinas tienen un porcentaje de 1.6 -6% de AsPL y AsHC puede ser una fracción significativa en los pescados aceitosos, pero son más altos en peces demersales y niveles del 50% al 62% en filetes de pescado azul ²⁷.

Ilustración 3: Concentraciones de arsénico en pescados de mar ²⁷.

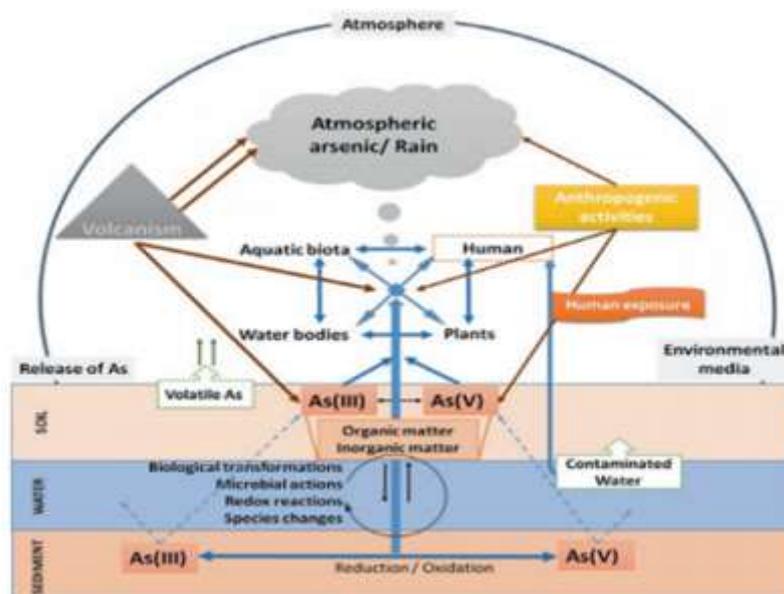


1.2.3. Ciclo biogeoquímico del arsénico.

El arsénico se encuentra altamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera, biosfera y corteza terrestre, ya que se encuentra en gran cantidad en el medio ambiente proveniente de procesos naturales: emisiones volcánicas, meteorización, actividades antropogénicas que incluyen la minería, combustión de fósiles, el uso de pesticidas arsenicales, herbicidas y desecantes para cultivos ¹⁹. Las formas inorgánicas son las

comunes encontrar en el agua como es el arseniato y arsenito o también pueden formar compuestos orgánicos por metilación, este elemento ha sido considerado tóxico en todo el mundo el cual está asociado con diferentes anomalías ²⁸. La exposición humana al arsénico puede ser ocupacional por industrias u otras actividades y no ocupacionales se da a través de ingestión de agua y alimentos contaminados ²⁹. En la ilustración 4 se muestra el ciclo biogeoquímico del arsénico, donde quedan reflejadas las interrelaciones existentes en fuentes de emisión, emisión y distribución.

Ilustración 4: Ciclo biogeoquímico del arsénico ²⁹.



1.2.3. Fuentes de exposición al arsénico.

El arsénico es uno de los compuestos más tóxicos que se encuentran en el medio ambiente, por distintos factores físicos, químicos biológicos, encontrándose en diversas formas, estas formas dependen de características geoquímicas del suelo, actividad industrial y sobre todo de la región geográfica, principalmente provienen de fuentes naturales como: reacciones ambientales, actividades biológicas y emisiones volcánicas y los demás procede de actividades antropogénicas ¹⁶.

La exposición al arsénico principalmente se da a través de tres vías: por inhalación de aire, por ingestión de consumo de alimentos y agua y por absorción dérmica, esto procede de varias fuentes: como es la utilización de productos agrícolas como son los herbicidas, pesticidas, en el uso de medicamentos, por diversas actividades mineras, fundición y refinación de metales ¹⁷. Cuando el arsénico ingrese al cuerpo humano a través de la respiración y el aire contiene arsénico, una vez que se respira el polvo, la mayoría de estas

partículas de polvo se depositan en el revestimiento de los pulmones, produciendo con el tiempo un cáncer ³⁰.

En cuanto a la alimentación se encuentran en alimentos de origen marino como son los mariscos, otro alimento más predominante a considerar en la exposición al arsénico es el arroz, un alimento básico para millones de humanos alrededor del mundo ³¹. Las principales especies de arsénico detectadas en el arroz son el (MMA) y (DMA) y As III con valores de 44 a 270 mg/kg ³². Ocasionando diversas enfermedades como cáncer a la vejiga, gota, hiperglucemia entre otras ³¹.

1.2.4. Oxidación y reducción del arsénico

Los estados de oxidación y reducción del arsénico dependen principalmente del potencial redox y las condiciones de pH ¹⁹. En sistemas acuosos el arsénico se encuentra como especie disuelta, formando oxianiones, el As (III) se encuentra como H_3AsO_3 y sus compuestos de disociación son ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}), estos productos en condiciones oxidantes, son dominantes a pH alcalinos sin embargo el arsénico As (V) está presente en la forma H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}), siendo dominante bajo condiciones oxidantes a pH ácidos en ambientes acuosos y aeróbicos ¹⁶.

Son las dos formas inorgánicas más comunes de arsénico en aguas dulces y sedimentos, como el As (V) es termodinámicamente estable en condiciones de oxidación, mientras que el As (III) es estable en condiciones más reductora ¹⁸. Como se expresan en la ilustración 5. Además, se encuentran especies en menor concentración como son: MMA y DMA ³³. Cuando se alteran las condiciones químicas, los contaminantes pueden liberarse en la columna de agua causando una amenaza potencial para el ecosistema ³⁴.

Ilustración 5: Representación pictórica de oxidación de arsénico en condiciones de oxidación y reducción ¹⁹.

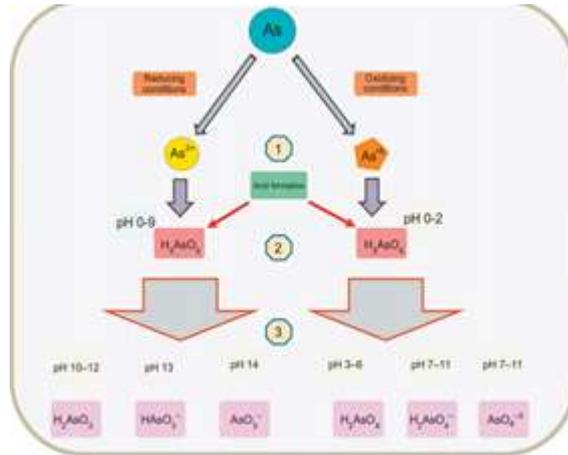


Tabla 2: Las reacciones de disociación y las correspondientes de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 son las siguientes ¹⁹.

Arsenito (III)		Arseniato (V)	
$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_3AsO_3^- + H^+$	pKa 2.24	$H_3AsO_4 \leftrightarrow H_2AsO_4^- + H^+$	pKa: 9.2
$H_2AsO_3^- \leftrightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$	pKa 6.69	$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	pKa: 12.1
$HAsO_3^{2-} \leftrightarrow AsO_3^{3-} + H^+$	pKa 11.5	$HAsO_4^{2-} \leftrightarrow AsO_4^{3-} + H^+$	pKa: 13.4

Fuente: Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure (2015).

Elaborado por: Swaran J.S. Flora.

El pKa es el pH en el que la disociación del reactivo se completa al 50% ³⁵.

1.2.4. Arsénico en sedimento.

El arsénico es el vigésimo elemento más común en la corteza terrestre, que se encuentra en rocas sedimentarias a una concentración promedio de 2 a 3 mg/kg⁻¹, las concentraciones de arsénico varían según su ubicación, fuente y condiciones ambientales ¹⁴. Se considera que la existencia de arsénico en los sedimentos está ampliamente relacionada con las actividades mineras alcanzando valores que rebasan los límites permitidos debido al empleo de productos químicos para el procesamiento ³⁶. Este residuo entra a los cuerpos de agua y son absorbidos por el sedimento haciendo que el análisis de sedimento sea una herramienta valiosa para evaluar y monitorear la calidad de agua ³⁴.

Análisis realizados en sedimento indican el tamaño del grano de sedimento son de 02 um, estos granos actúan como un sumidero principal para contaminantes introducidos en agua naturales, principalmente debido a la abundancia de minerales arcillosos, por lo tanto, estas características del sedimento tienen una influencia importante en el enriquecimiento de arsénico y su variabilidad de las concentraciones de arsénico dependen principalmente del ambiente sedimentario y condiciones redox ³⁷

1.2.5. Toxicidad del Arsénico.

Se han realizado numerosos estudios para evaluar la toxicidad del arsénico y su efecto sobre la salud en varias regiones, el arsénico entra en los seres humanos a través de dos caminos: primero el consumo directo de agua potable contaminada y en segundo lugar mediante la ingesta de alimentos ³⁸. Sobre todo, en los alimentos donde existe la acumulación de arsénico como es el marisco, arroz, verduras lo que hace una contribución significativa a la ingesta diaria de arsénico inorgánico en los humanos ³⁹.

Esta contaminación existe debido al riesgo potencial para la salud a través del consumo de productos agrícolas, cultivados en campos regados con agua contaminada por arsénico, donde se ha determinado el nivel de contaminación en distintas muestras de cultivos como es en el arroz, papas, verduras y peces de agua dulce ³⁸.

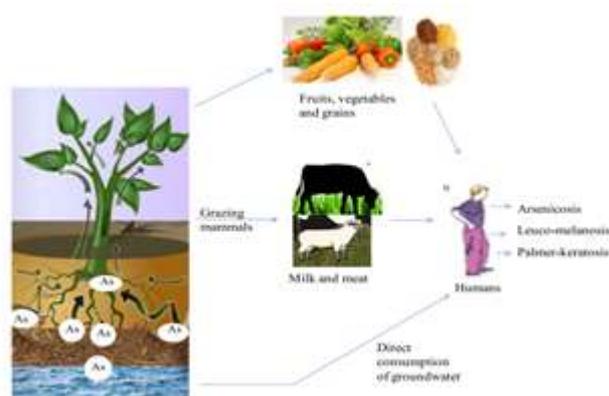
Las mayores concentraciones de As se encuentran en los pescados y mariscos, seguido de carnes y granos, las frutas, verduras y lácteos tienden a presentar concentraciones menores, sin embargo, el arroz y las algas marinas presentan las más altas concentraciones de arsénico a nivel mundial, causando múltiples alteraciones en numerosos procesos celulares y moleculares, los cuales tienen un papel en la manifestación de toxicidad ¹⁷.

En países como Estados Unidos se estima que la ingesta de arsénico en alimentos está en un rango de 1 a 20 ug al día y se ha identificado en varios alimentos entre ellos el arroz, jugos y pollos, mientras que en Canadá la mayor concentración de arsénico se encontró en pescados, seguido por carnes, sin embargo, en Chile y Brasil encontraron niveles altos de arsénico en diferentes especies de peces que superaron el límite recomendado por la FAO y OMS ¹⁷.

Existen dos tipos de toxicidad de arsénico son: aguda y crónica, la intoxicación aguda se caracteriza por la aparición de un cuadro gastroenterítico grave con vómitos, dolor abdominal, diarrea, dolor muscular lo cual requiere atención médica y esto por lo general ocurre mediante la ingesta de alimentos o bebidas contaminados ⁴⁰.

En cambio, la toxicidad crónica incluye la disfunción multiorgánica, enfermedades de la piel, problemas respiratorios, gastrointestinales, parálisis, complicaciones reproductivas ⁴¹. El efecto resultante más grave de esta exposición es un mayor riesgo de cáncer de piel, vejiga, arritmias cardíacas, también existen cambios comportamiento como pérdida de memoria, exposiciones a altas concentraciones se asocia con un aumento de riesgo de diabetes mellitus, este metaloide se acumula en el hígado, riñones y pulmones y en pequeñas cantidades tejidos ricos en queratina como cabello, uñas y piel ⁴².

Ilustración 6: Exposición al arsénico mediante la ingesta de agua y suelo ³⁸.



Por otra parte el consumo de agua contaminada por arsénico da efecto a una enfermedad denominada HACRE que se caracteriza por presentar hiperqueratosis y otras alteraciones dérmicas, así como alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas luego de un periodo de exposición a concentraciones mayores de 10 ug/L en agua de consumo diario, además el consumo crónico de agua con arsénico es un factor de alto riesgo en producir cáncer a la vejiga, pulmón debido a la gran capacidad mutagénica, teratogénica y carcinogénica del

arsénico ⁴³. Siendo los niños más susceptibles que los adultos a los efectos adversos del As, donde las enfermedades dermatológicas aparecen más rápidamente en ellos ⁴⁴.

La toxicidad del arsénico depende de su forma y su estado de oxidación en el que se encuentre unido ⁴⁵. Además, como otros factores, tales como la dosis, duración y frecuencia de exposición, en el cuerpo humano se dan una serie de reducciones sucesivas y reacciones oxidativas, así reacciones de metilación lo que transforman al arsénico en diferentes metabolitos ¹⁷.

La toxicidad de arsénico en agua es eliminada mediante un proceso oxidativo que consiste en la transformación de la formas más tóxica de arsénico (III) a la forma menos tóxica (V), se han realizado algunos estudios sobre las bacterias *Bacillus arsenoxydans*, estos microorganismos presentan la capacidad de oxidar el arsénico trivalente, debido a que poseen una gran diversidad metabólica y su capacidad de obtener energía empleando diversas reacciones de óxido – reducción, capaces de transformar el arsénico trivalente en arsénico pentavalente, superando los efectos tóxicos del arsénico por medio de un decremento en las concentraciones de sus iones o modificando en especies menos tóxicas en bacterias *Bacillus arsenoxydans* ¹⁶.

1.2.6. Exposición ocupacional y ambiental al arsénico.

A nivel mundial una gran cantidad de personas están crónicamente expuestas al arsénico, aunque este metaloide se encuentra naturalmente en el suelo, aire y agua, la exposición ocurre por vía oral, cutánea o respiratoria en algunas áreas mineras, sitios de fundación y zonas industriales existen altos contenidos de arsénico en el suelo e incluso en algunas áreas agrícolas donde se usan pesticidas ¹⁵.

Las manifestaciones clínicas comienzan al primer contacto con el arsénico, siendo el síntoma inicial la irritación de la piel y mucosas debido al ácido arsenioso que resulta de la unión del As con el agua de los tejidos, su inflamación se hace crónica pudiendo ocasionar cáncer en un largo lazo, después de haber cesado la exposición, además también produce deterioro, funcional o maligno en algunos órganos como: riñón, hígado, pulmón, sangre, en algunas ocasiones atraviesa barrera hematoencefálica donde afectando al sistema nervioso y placentaria produce un daño en el feto ²⁴.

La exposición al arsénico al ambiente es en gran medida involuntaria, sin embargo, cuando se evalúa la exposición laboral, el As que ingresa desde fuentes ambientales, contribuye a la carga total en el trabajador, la mayor exposición proviene de industrias metalúrgicas, industrias de petróleo y fuentes antropogénicas, ya que son los mayores contaminantes de

aguas, suelo y aire, los detergentes domésticos contribuyen a la masa de arsénico, en ríos y lagos, cuyas aguas contienen concentraciones entre 1 y 73 mg/L que al alcanzar el mar es absorbido por las arcillas, su concentraciones ambientales en zonas no industriales, en zonas agrícolas o mineras presentan suelos con niveles elevados de arsénico ²⁴.

En el aire, el arsénico existe unido a partículas y suele estar presente como una mezcla de arsenito y arseniato, con cantidades insignificantes de especies de arsénico orgánico, excepto las áreas que utilizan pesticidas, la exposición humana de arsénico a través del aire generalmente ocurre en concentraciones muy bajas que varían entre 0.4 a 30 ng/m³ muchos de los compuestos de arsénico pueden disolverse en el agua, existiendo una gran amenaza a la salud pública en todo el mundo ⁴⁶.

1.3. Normas Internacional y Nacional

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1958 permitieron que el valor máximo permisible para arsénico de 0.2 mg/ L, basado en posibles efectos dañinos para la salud, este valor referencial se disminuyó a 0.05 mg/L, el mismo que se mantuvo en la primera edición de las guías para calidad de agua que fue publicada 1984, se estableció un valor referencial para el arsénico en el límite de cuantificación de 0.01mg/L, esto se basó en la preocupación por su capacidad cancerígena en el ser humano ⁴⁷. Según las Normas Técnicas del Ecuador (INEN) recomienda que el valor permisible para arsénico en agua potable es de 0.01 mg/L ⁴⁸.

Las Guías para la calidad del Agua Potable describen los requisitos precisos para garantizar una buena calidad del agua, al ser humano, siendo este un elemento esencial en la vida del ser humano, por esta razón las guías incluyen procedimientos mínimos, valores referenciales que se deben de aplicar para los análisis de agua que se realicen, donde se estable según Organización Mundial de la Salud que el límite máximo permisible para agua potable es de 0.01mg/L, lo mismo que equivale a 10 ug/ L ⁴⁷.

Tabla 3 : Valores de Referencia para el Arsénico (Según la OMS,INEN) ^{48 47}.

VALORES DE REFERENCIA PARA EL ARSÉNICO.		
Parámetro	Estándares de la OMS	Normas técnicas del Ecuador (NTE INEN 1108)
Arsénico (As)	0.05mg/L	0.01 mg/L

1.4. Bases legales.

1.4.1. Capítulo Segundo (Derecho del Buen vivir).

1.4.2. Sección primera (agua y alimentación)

Art. 12.- El derecho humano al agua es fundamental e irrenunciable. El agua constituye patrimonio nacional estratégico de uso público, inalienable, imprescriptible, inembargable y esencial para la vida ⁴⁹.

Art. 13.- Las personas y colectividades tienen derecho al acceso seguro y permanente a alimentos sanos, suficientes y nutritivos; preferentemente producidos a nivel local y en correspondencia con sus diversas identidades y tradiciones culturales. El Estado ecuatoriano promoverá la soberanía alimentaria ⁴⁹.

1.4.3. Sección segunda (ambiente Sano).

Art. 14.- Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*. Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados ⁴⁹.

Art. 15.- El Estado promoverá, en el sector público y privado, el uso de tecnologías ambientalmente limpias y de energías alternativas no contaminantes y de bajo impacto. La soberanía energética no se alcanzará en detrimento de la soberanía alimentaria, ni afectará el derecho al agua ⁴⁹.

Art. 317.- Los recursos naturales no renovables pertenecen al patrimonio inalienable e imprescriptible del Estado. En su gestión, el Estado priorizará la responsabilidad intergeneracional, la conservación de la naturaleza, el cobro de regalías u otras contribuciones no tributarias y de participaciones empresariales; y minimizará los impactos negativos de carácter ambiental, cultural, social y económico ⁴⁹.

Art. 318.- El agua es patrimonio nacional estratégico de uso público, dominio inalienable e imprescriptible del Estado, y constituye un elemento vital para la naturaleza y para la existencia de los seres humanos. Se prohíbe toda forma de privatización del agua ⁴⁹.

2. DISEÑO METODOLÓGICO.

2.1. Tipo de investigación.

Es un estudio descriptivo.

2.1.1. Metodología.

El tipo de investigación es descriptiva porque se medirá las características de las variables de estudio.

2.2. Área de estudio.

El sector el Pache cantón Portovelo se encuentra ubicado al sur de la provincia del Oro a 105 km de su capital Machala, abarcando un área de 35 km cuadrados, dentro de las coordenadas: longitud Este 680900- 650500 y latitud Norte 9594200 – 9578900, encontrándose a 3.600 metros sobre el nivel del mar, con una extensión territorial de 286.20km⁵⁰.

2.2.1. Límites:

Al Norte con el cantón Zaruma; al Sur con los cantones Chaguarpamba y Catamayo; al Este con los cantones Loja y Saraguro y al Oeste con el cantón Piñas⁵⁰.

El principal río de esta área es el río Calera que se forma de la unión del río Salado y el río Palta fluyendo en sentido norte con un área de drenaje de 266 km², y una longitud de cauce de 29 km, consta con un nivel del caudal mínimo que alcanza el río Calera es de 8.67m³/s, mientras que su caudal característico estiaje es de 4.3 m³/s, el año hidrológico inicia en noviembre y la temporada de estiaje se extiende de junio a octubre⁵¹.

El río Calera se une con el río Amarillo en el sur del cantón Portovelo, en un poblado llamado puente negro para formar el río Pindo formando más adelante el río Puyango cuya longitud es de 230 km cuyo caudal medio de toda la cuenca es de 106 m³/seg en el lado ecuatoriano y siguiendo su cauce en la dirección occidental el río Puyango alcanza la quebrada Cazaderos para formar el río Tumbes que desemboca en el Océano Pacífico⁵¹. Como se aprecia en la ilustración 7.

Ilustración 7: Ubicación de la zona de estudio.



Elaborado por: José Luis Sánchez

Las actividades más importantes que se desarrollan en el Sector el Pache es la agricultura, ganadería y minería existiendo 85 concesiones mineras las cuales abarcan 21.989,31 mismo que representa el 76,35% total del territorio ⁵¹.

2.2.3. Clima.

El clima del área varía de semicálido subhúmedo a templado con una época lluviosa bien definida durante los meses de diciembre a mayo acentuándose en el último mes 125 mm, las épocas secas abarcan desde junio a noviembre, siendo el mes de junio que se registra la temperatura cálida ⁵¹.

En este sector la producción principal es el café, mango, arroz, maíz, existen barrios de la zona que se produce especialmente la caña de azúcar, café, yuca, papa china, plátano, banano, aparte de la producción la gente también se dedica a la producción ganadera ⁵¹.

2.2.4. Flora y Fauna.

La vegetación arbórea a más de 30 metros de alto con predominancia de 6 especies endémicas de esta zona: Mauria birringo, Ocotea floribunda, Nectandra reticulata, Pasiflora tuberosa, Pasiflora pergrandis, Piper dodsonii además se encuentran otras familias como: Polipodium sp, Coffea arabica, Inga Oerstediana, Syzigium jambos, Psidium guajava,

Panicum máximum, Carica papaya, Baccharis latifolia, Centrollobium paraense, Coffea arabic⁵¹.

La fauna en la ciudad presenta pequeños parches de vegetación siempre verde, ubicados en las quebradas, huertos, parterres, en estos sitios se registran un total de 24 familias y 46 especies, de aves, siendo las familias Tyrannidae Psittacidae entre ellas encontramos; gavilanes, loras, palomas entre otras⁵¹.

2.2.5. Aves.

Entre las aves encontradas en el río Calera, corresponden a 6 familias: la más abundante es Cathartidae, los gallinazos se observan en los bordes del río, arboles cercanos, esta especie se caracteriza por que su dieta se basa en alimentos en descomposición, además se han encontrado garrapateros, palomas³.

2.2.6. Mamíferos.

Entre los mamíferos encontrados son: la raposa de unos 15 cm de longitud. Existen otras especies de Marmosas como: M. Robynsoni, M. Plaea, que habitan en el piso Suroccidental⁵¹.

2.3. Ubicación de los puntos de muestreo.

Los puntos de muestreo se eligieron en lugares de fácil acceso y en zonas donde existen plantas de beneficio, de esta forma se obtuvieron muestras representativas ver en la tabla 3, ilustración 8.

Tabla 4: Ubicación geográfica de los puntos de muestreo.

PUNTO DE MUESTREO N° 1											
	<table border="1"> <tr> <td>Parroquia:</td> <td>Sector el Pache</td> </tr> <tr> <td>Sitio</td> <td>Puente de Bussan</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">COORDENADAS GEOGRÁFICAS.</td> </tr> <tr> <td>UTM</td> <td>0649644 9595552</td> </tr> <tr> <td>Elevación</td> <td>832M</td> </tr> </table>	Parroquia:	Sector el Pache	Sitio	Puente de Bussan	COORDENADAS GEOGRÁFICAS.		UTM	0649644 9595552	Elevación	832M
Parroquia:	Sector el Pache										
Sitio	Puente de Bussan										
COORDENADAS GEOGRÁFICAS.											
UTM	0649644 9595552										
Elevación	832M										
PUNTO DE MUESTREO N° 2											
	<table border="1"> <tr> <td>Parroquia:</td> <td>Sector el Pache</td> </tr> <tr> <td>Sitio</td> <td>Frente a las Plantas de beneficio</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">COORDENADAS GEOGRÁFICAS</td> </tr> <tr> <td>UTM</td> <td>0651769 9591785</td> </tr> <tr> <td>Elevación</td> <td>598M</td> </tr> </table>	Parroquia:	Sector el Pache	Sitio	Frente a las Plantas de beneficio	COORDENADAS GEOGRÁFICAS		UTM	0651769 9591785	Elevación	598M
Parroquia:	Sector el Pache										
Sitio	Frente a las Plantas de beneficio										
COORDENADAS GEOGRÁFICAS											
UTM	0651769 9591785										
Elevación	598M										
PUNTO DE MUESTREO N° 3											
	<table border="1"> <tr> <td>Parroquia:</td> <td>Sector el Pache</td> </tr> <tr> <td>Sitio</td> <td>Puente Negro</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">COORDENADAS GEOGRÁFICAS</td> </tr> <tr> <td>UTM</td> <td>0651553 9587811</td> </tr> <tr> <td>Elevación</td> <td>591M</td> </tr> </table>	Parroquia:	Sector el Pache	Sitio	Puente Negro	COORDENADAS GEOGRÁFICAS		UTM	0651553 9587811	Elevación	591M
Parroquia:	Sector el Pache										
Sitio	Puente Negro										
COORDENADAS GEOGRÁFICAS											
UTM	0651553 9587811										
Elevación	591M										

PUNTO DE MUESTREO N° 4



Parroquia:	Salati
Sitio	Rio Salati
COORDENADAS GEOGRAFICAS	
UTM	0663267 9584694
Elevación	1165M

El procedimiento para la toma de muestras realizó de acuerdo a las normas vigentes del país INEN 2176: 2013 ⁵². Las normas INEN 2176 establece que las muestras deben ser tomadas en frascos ámbar, para disminuir las actividades foto sensitivas, mismos que deben ser llenados a un volumen de 100ml, para conservarse a una temperatura de 10 C, hasta se trasladadas al laboratorio para la determinación de arsénico por el método de Espectroscopia de absorción atómica con flama ^{52 53}.

2.4. Equipos y Materiales.

2.4.1. Equipo.

- Espectroscopia de absorción atómica con flama

2.4.2. Materiales para la toma de muestras

- a) Envases ámbar de 1000 ml
- b) Fundas ziplock
- c) Pala
- d) Papel aluminio
- e) Cooler con bolsas de hielo
- f) Sistema de posicionamiento global GPS

2.4.3. Equipo de seguridad personal.

- a) Guantes.
- b) Mascarillas.
- c) Mandil blanco

- d) Cofia
- e) Botas

2.5. Identificación de las muestras.

Para identificar las muestras se les colocaron etiquetas en los envases, estas etiquetas contienen la siguiente información: punto de muestreo, lugar de muestreo, número de la muestra, fecha de muestreo hora y tipo de muestra, además el responsable de la toma de muestra.

2.6. Colecta de muestras de agua.

Para la toma de muestras de agua se realizó bajo la norma INEN ⁴⁸. Donde se establece que las muestras de agua sean recolectadas en envases ámbar de plástico, con capacidad de 1L, previamente lavado para preservar el As que pudiese existir en la muestra. Durante su traslado, se mantuvieron en hieleras a 4°C bajo cadena de frío hasta su análisis, 24 horas después de su recolección ⁵⁴.

Se colectaron 15 muestras de agua residual en cada uno de los 4 sectores distintos distribuidos a lo largo del río Calera en áreas con poca turbulencia, teniendo en cuenta la profundidad, la velocidad de la corriente y la distancia comprendida entre las orillas.

El primer punto fue en el barrio de Bussan donde se tomaron 4 muestras de agua, el segundo punto fue en el sector el Pache colectando también 4 muestras de aguas después de las plantas de beneficio, el tercer punto se realizó en el puente negro entre la unión del río Calera y Amarillo recolectando 4 muestras de agua.

Además, se tomó un cuarto punto donde se colectaron 3 muestras de agua en el río Salati, que localiza en la parroquia Salatí, cantón Portovelo, este río es un lugar turístico debido a que presenta una variedad de cascadas.

Ilustración 8: Mapa topográfico del río Calera.



2.8. Colecta de muestras de sedimento.

Se recolectaron 9 muestras de sedimento en 3 sectores distribuidos a lo largo de la cuenca del río Calera, en el puente de Bussan se tomaron 3 muestras de sedimento, mientras que en el sector el Pache se tomaron 3 muestras de sedimento después de las plantas de beneficio y el último después de la confluencia entre el río Calera y Amarillo (ilustración 8).

2.9. Transporte y preservación de la muestra.

Para trasladar las muestras al laboratorio se empleó una nevera tipo cooler con refrigerantes, es necesario mantener las muestras en refrigeración sin congelarse hasta su análisis a una temperatura de 4 °C.

Todas las muestras de agua debidamente etiquetadas rotuladas, fueron inmediatamente trasladadas después de su recolección al laboratorio metalúrgico de METALOR para la determinación de arsénico.

El tiempo transcurrido desde la toma de la primera muestra hasta entregar al laboratorio fue 6 horas.



Ilustración 9: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°1. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Bussan



Ilustración 10: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°2. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Pache.



Ilustración 11: Recolección de la muestra para el análisis fisicoquímico en el punto de muestreo N°3. CANTÓN: Portovelo. SECTOR: El Pache. BARRIO: Puente Negro.



Ilustración 12: Equipo de protección durante el muestreo

Durante el muestreo se utilizó un mandil blanco para proteger la ropa de cualquier tipo de contaminación al que se pudo estar expuesto, adicionalmente se usaron guantes de nitrilo para evitar el contacto de la piel con el agua, mascarilla por la posible presencia de gases que pudieran ser tóxicos o biológicamente infecciosos, y botas.

2.10. Técnica y equipo utilizado para la determinación de arsénico.

2.10.1. Espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS).

Este método es ampliamente utilizado desde hace un siglo medio permitiendo la detección de metales hasta en el orden de las partes por millón ppm, siendo una técnica extremadamente sensible y específica debido a que las líneas de absorción son considerablemente estrechas de 0,002 a 0,05 nm, donde las energías de transmisión son únicas para cada elemento, permitiendo la detección de metales ⁵⁵.

2.10.2. Descripción de la técnica.

Una vez que la muestra está lista para ser empleada en el espectrofotómetro de absorción atómica con llama, se debe elegir primero la longitud de onda adecuada para la identificación de arsénico y para su corrección de la radiación de fondo se utiliza una lámpara de arco de deuterio para eliminar interferencias negativas en la técnica ⁵⁵

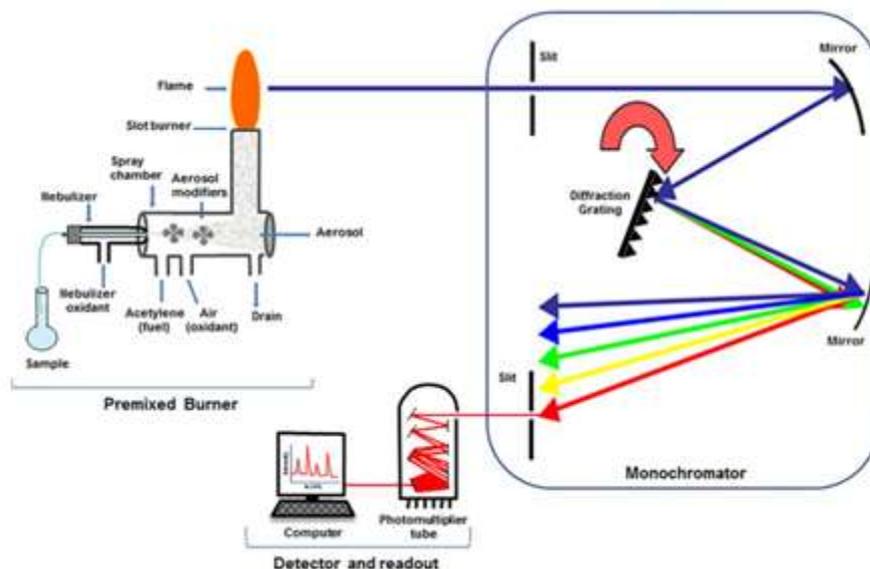
Entre los tipos de corrección de fondo automático se emplea la lámpara de deuterio como fuente de radiación continua de toda región ultravioleta que pasa por dispositivo de atomización ⁵⁶. Su efectividad abarca desde 190 nm a 320 nm con una vida útil de 2.000 horas, compuesta por una cápsula de cristal o de cuarzo, que contienen en su interior, ideales para la espectroscopia, emitiendo luz desde un solo lado y en una sola dirección ⁵⁷. La

radiación de corrector de fondo atraviesa la muestra alternativa a la radiación de la lámpara de cátodo hueco que se selecciona para la cuantificación del analito ⁵⁸.

La muestra líquida es aspirada a través de un tubo capilar por efecto venturi que es creado por la punta del capilar para después conducir a un nebulizador que convierte la muestra líquida en un aerosol fino, el aerosol del nebulizador se conduce a la cámara de pulverización donde se mezcla con combustible y gases oxidantes, permitiendo que solo las gotas pequeñas para ser conducidas a la llama que convierte el analito en átomos libres o átomos excitados mediante el calor ⁵⁹.

Estos átomos absorben cuantitativamente la luz de manera proporcional a la concentración de los átomos del analito ⁵⁶. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, teniendo como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés, esta señal de radiación electromagnética llega a un detector para después pasar por el amplificador y por último a un sistema de lectura ⁶⁰.

Ilustración 13: Espectroscopia de absorción atómica de llama ⁵⁹.



2.10.3. Análisis de las muestras de agua.

Para las muestras de agua analizadas en el Laboratorio, no se realizó ningún procedimiento de digestión como la adición de ácidos, ya que se puede medir directamente en el equipo, sin embargo, es recomendable hacer un filtrado de cada muestra para eliminar impurezas.

2.10.4. Análisis de las muestras de sedimento.

En el laboratorio, las muestras de sedimento fueron colocadas en platos de polietileno y secadas a 60°C en un horno, posteriormente se trituraron para realizar un tamizaje, para la posterior determinación de arsénico en una fracción fina ⁶¹.

Para la digestión de la muestra consistió en tomar 0,25 gramos de cada muestra de sedimento y someterlo a digestión con 20 ml de solución de HNO₃ a 95°C por 10 minutos, evitando la ebullición para de esta manera evitar la pérdida de ciertos elementos, después enfriar y filtrar las muestras a través de un papel filtro para evitar la presencia de pequeñas partículas que pudieran tapar el nebulizador del equipo de absorción atómica durante el análisis, los filtrados fueron aforados a 100 ml y colocados en envases de polietileno previamente lavados con ácido nítrico y agua desionizada, dichos extractos fueron almacenados a 4°C para la posterior determinación de arsénico por el método de Espectroscopia de absorción atómica con flama ⁶¹.

2.10.5. Procedimiento y Análisis de datos.

Para determinar los niveles de arsénico en muestras de agua y sedimento del río Calera del sector el Pache se utilizó el equipo Perkin Elmer 300 de Espectroscopia de absorción atómica con flama. Los resultados se obtendrán directamente del equipo de cada muestra, estos análisis de los datos se analizarán mediante el Software de SPSS, donde se realizaron la frecuencia y las medidas de tendencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se han distribuido en tablas y gráficos estadísticos para mayor comprensión de los mismo.

3.1. Muestras de agua.

Tabla 5: Concentraciones de arsénico en aguas del río Calera, Sector el Pache – Portovelo.

La concentración de Arsénico expresados en mg/L en los 15 puntos de muestreo se presentan en la tabla 5.

Número de muestra	Puntos de muestreo	Arsénico (mg/L)
1	M1	0,35
2	M1	0,35
3	M1	0,69
4	M1	2,07
5	M2	1,94
6	M2	1,11
7	M2	0,85
8	M2	1,39
9	M3	0,28
10	M3	1,11
11	M3	0,29

12	M3	0,59
13	M4	0,01
14	M4	0,59
15	M4	1,18

Tabla 6: Determinación estadístico de la concentración de arsénico en agua residual del sector el Pache- Portovelo.

N	Me dia mg /L	Desviaci ón estándar	Coeficie nte de variación	95% del intervalo de confianza para la media		Míni mo mg/ L	Máxi mo mg/L
				Lími te infer ior	Límit e super ior		
15	,85 33	,61044	70%	,515 3	1,191 4	,01	2,07

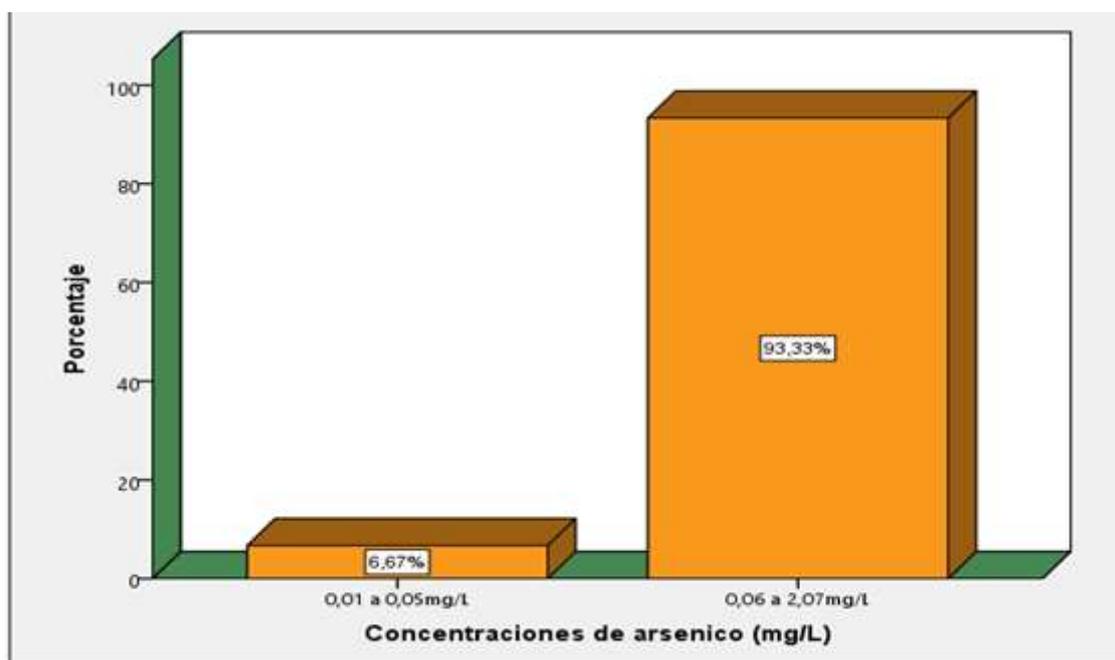
En la tabla 6 se puede apreciar los estadísticos de la concentración de arsénico (mg/L) en muestras de agua del río Calera del sector el Pache, donde el promedio de la concentración de arsénico en agua corresponde a 0,8533 mg/L, con una desviación estándar de 0,61044. La distribución de la concentración de arsénico es heterogénea con una alta variabilidad (C.V.= 70%) encontrándose valores extremos observados en la muestra entre 0.01mg/L y 2,07 mg/L. otro estadístico hallado es el intervalo de confianza al 95%, donde el límite inferior corresponde a 0,5153 mg/L y el límite superior corresponde a 1,1914 mg/L.

Tabla 7: Distribución de la frecuencia de concentración de arsénico en el agua del Río Calera del sector el Pache, cantón Portovelo.

Concentraciones de arsénico en agua (mg/L)	Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
0,01 a 0,05 mg/L	1	6,67	6,67	6,67
0,06 a 2,07 mg/L	14	93,3	93,3	100,0
Total	15	100,0	100,0	

La tabla 7 resume los valores reportados por un análisis estadístico, estos valores están representados en la ilustración 14 en la cual cada barra representa las concentraciones en porcentajes.

Ilustración 14. Concentraciones de arsénico en muestras de agua.



Las representaciones gráficas de la tabla son representadas en la figura, cada barra representa los porcentajes presenta los porcentajes de los casos para cada categoría, donde

se puede observar que el 6,67% de las muestras no superan los límites permisibles, encontrándose debajo del límite superior de 0,05 mg/L, mientras que el 93,33% de las muestras superan los límites permitidos encontrándose en rangos de (0,2-2,07) mg/L.

Tabla 8: Comparación de la concentración de arsénico en agua residual del Río Calera con los límites establecidos dentro de las normas nacionales e internacionales.

Análisis	Norma	Límite máximo permisible	Nº de muestras que superan el límite
Arsénico	INEN 1108 OMS	0,05	14/15 = 93.3%

En la tabla se puede observar que el 93.33% de las muestras de agua residual del Río Calera superan el límite permisible establecido para arsénico, dicho porcentaje equivale a 14 muestras de un total de 15 muestras de agua residual.

Tabla 9: Estadístico descriptivo de las concentraciones de arsénico de acuerdo a los puntos de muestreo.

Concentraciones de Arsénico (mg/L)			
Punto	N	Media mg/L	Desviación estándar
Punto 1	4	,8650	,81917
Punto2	4	1,3225	,46700
Punto3	4	,5675	,38922
Punto4	3	,5933	,58501

La tabla 9 presenta las concentraciones promedio para cada uno de los cuatro puntos de muestreo, donde el punto 2 presentó la mayor concentración promedio de (1,3225), lo cual es superior al límite máximo permisible. En cuanto a los tres puntos P1, P3 y P4 restantes también presentaron una alta variabilidad, estos resultados se ilustran en la figura.

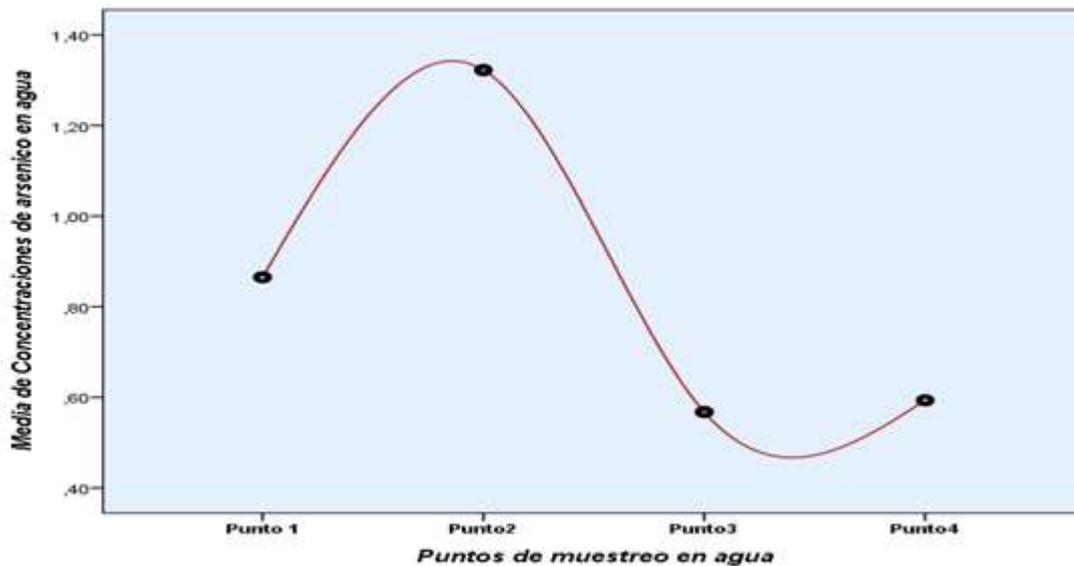


Ilustración 15: Concentraciones de las medias de los 4 puntos tomados de arsénico en agua residual de Río Calera del Sector el Pache.

El promedio más alto fue en el punto 2 con 1,3225 mg/L, mientras que en el promedio más bajo fue en el punto 3. Ambos valores se ven representados en la ilustración 15.

Tabla 10 : Pruebas de Normalidad

Pruebas de normalidad						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Concentraciones de arsénico en agua	,139	15	,200*	,928	15	,253

Dado la significancia de la prueba de Shapiro – Wilk es mayor de 0,05 (0,253) aceptamos la hipótesis teórica, porque concluimos que existe evidencia estadística suficiente para afirmar que la concentración promedio de arsénico en el agua del río Calera, supera el nivel permisible según el reglamento de la calidad de agua para el consumo ecuatoriano es decir menor de 0,05mg/L.

3.2. Muestras de sedimento

La concentración de Arsénico expresados en mg/L en los 9 puntos de muestreo fueron los siguientes:

Tabla 11: Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento del Sector el Pache – Portovelo.

Número de muestra	Puntos de muestreo	Arsénico (mg/L)
1	M1	22,62
2	M1	4,58
3	M1	9,17
4	M2	29,36
5	M2	3,15
6	M2	14,40
7	M3	19,60
8	M3	22,80
9	M3	12,11

Tabla 12: Determinación estadística de la concentración de arsénico en muestras de sedimento del Río Calera del Sector el Pache del cantón Portovelo.

N	Media	Desviación estándar	Coeficiente de variación	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
				Límite inferior	Límite superior		
9	15,3200	8,92950	58%	8,4562	22,1838	3,15	29,36

En la tabla se puede observar que la concentración promedio de arsénico en muestras de sedimento de Río Calera es de 15,3200 mg/L, con una desviación estándar de 8,92950 mg/L; la distribución de la concentración de arsénico en sedimento es heterogénea con una alta variabilidad (C. V= 58%), encontrándose valores extremos observados en la muestra entre 3,15 y 29,36 mg/L.

Además, también tenemos que la concentración promedio de arsénico en muestra de sedimento se encuentra entre 8,4562 y 22,1838 mg/L con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 13: Distribución de frecuencias de la concentración de arsénico en muestras de sedimento del Río Calera.

Concentraciones de arsénico en sedimento	Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
0,01 a 5,900	2	22,2	22,2	22,2
5,901 a 29,36	7	77,8	77,8	100,0
Total	9	100,0	100,0	

La tabla resume los valores reportados por la unidad de análisis estadísticos, donde estos valores son presentados en la figura en la cual cada barra presenta los porcentajes de los casos para cada categoría.

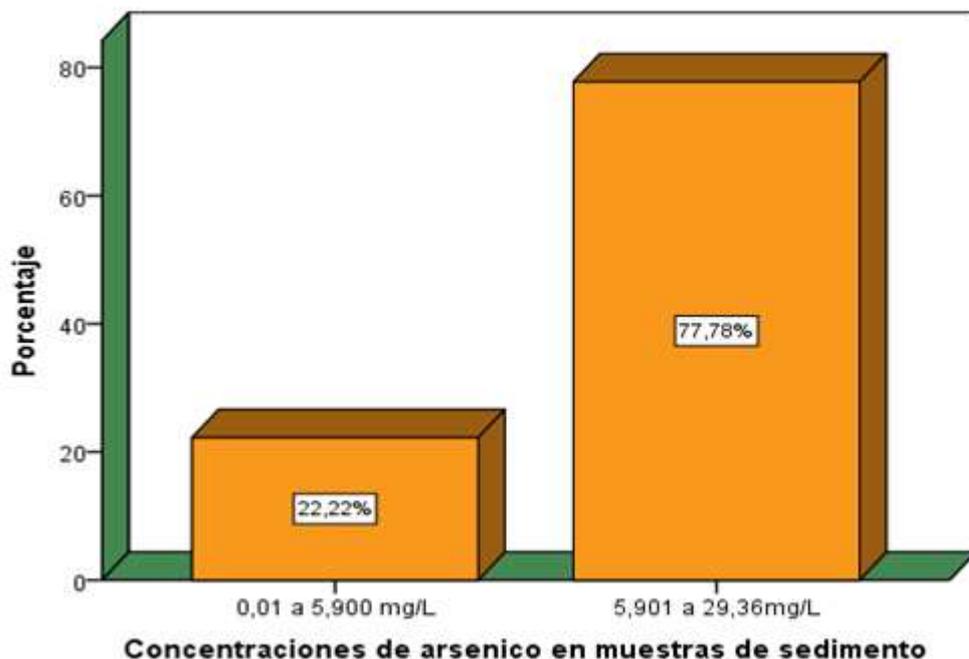


Ilustración 16: Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento

Las representaciones gráficas de la tabla son representadas en la figura. Cada barra presenta los porcentajes de los casos para categoría. Se puede observar que el 77,78 % superan el límite permisible, mientras que el 22,22% de las muestras se encuentran dentro del intervalo (0,01- 5,900) mg/L.

Tabla 14: Comparación de las concentraciones de arsénico en muestra de sedimento del Río Calera con los límites establecidos por la ley vigentes.

Análisis	Normas	Límite máximo permisible	Nº de muestras superan el límite
Concentración de arsénico en muestra de sedimento	CCME	5,900 ppm	7/9 = 77,78%

En la tabla, indica que el 77,78% de las muestras superan el límite permisible establecido de arsénico en muestras de sedimento.

Tabla 15: Estadístico descriptivos de concentraciones de arsénico en muestras de sedimento

Concentración de arsénico en muestras de sedimento			
Puntos	N	Media	Desviación estándar
Punto1	3	12,1233	9,37561
Punto2	3	15,6367	13,14869
Punto3	3	18,2000	5,49855
Total	9	15,3200	8,92950

La tabla presenta las concentraciones promedio observadas para cada uno de los tres puntos de muestreo consideradas en Río Calera de Sector el Pache. El punto 3 presentó la mayor concentración promedio (18,2000 mg/L), lo cual supera ampliamente el límite máximo permisible. En cuanto a la variabilidad superior a los otros dos puntos, estos resultados se ilustran en la figura.

Ilustración 17: Concentraciones de arsénico en muestras de sedimento en los tres puntos.



Tabla 16 : Pruebas de Normalidad.

Pruebas de normalidad						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Concentraciones de arsénico en sedimento	,132	9	,200*	,958	9	,780

Dado la significancia de la prueba de Shapiro – Wilk es mayor de 0,05 (0,253) aceptamos la hipótesis teórica, porque concluimos que existe evidencia estadística suficiente para afirmar que la concentración promedio de arsénico en muestras de sedimento del Río Calera, supera el nivel permisible según el reglamento es decir menor de 5,900 ppm.

DISCUSIÓN.

El Distrito Portovelo – Zaruma es uno de los principales centros de procesamiento de oro del Ecuador, se procesan alrededor de 400 toneladas de material por día ⁶². Siendo las actividades mineras responsables de una de las fuentes de contaminación de agua por la generación de drenajes de ácidos por la oxidación de los minerales con sulfuros como son las piritas, así como también el empleo del cianuro para extraer oro en cantidades inferiores a 1% de onza a partir de una tonelada mediante lixiviación química, originando impactos negativos de contaminación por metales pesados entre ellos el arsénico presentándose en mayor cantidad ⁶³.

Durante los años 2007,2011, 2012, 2013 en puntos de muestreo específicos dentro del Distrito minero se han concentraciones altas de arsénico en agua y sedimento ⁶². Un estudio realizado por la FUNSAD en el año 2016, en el río Puyango donde se convergen los ríos Calera y Amarillo muestran concentraciones elevadas de arsénico entre (369,0 - 8800,0 mg/Kg), zinc (513,0-2670,0 mg/Kg), cadmio (27,0-44,1 mg/Kg) y mercurio (1,0-35,9 mg/Kg), que rebasan el límite permisible señalado por la normativa de calidad ambiental del Ecuador, estas elevadas concentraciones son generadas por los desechos mineros ². Provenientes de las plantas beneficio que se encuentran a las orillas de río Amarillo y Calera afectando a poblaciones ubicadas en la cuenca baja del río Puyango debido al arrastre de desechos mineros ⁶⁴.

Este escenario ha sido corroborado por un nuevo muestreo realizado. La tabla 4 muestra un análisis de las concentraciones de arsénico en 4 puntos de muestreo con un total de 15 muestras de agua residual que presentaron un intervalo entre 0,01 mg/L a 2,07 mg/L, con un valor promedio de 0,8533 mg/L (tabla 5). Importante descartar que todos los valores determinados analíticamente están fuera del límite permisible según la norma INEN, OMS y europea el cual indica que se permite un valor máximo de 0,05mg/L (tabla 7).

En México se han reportado que el 80,5% de muestras superó la concentración de 0,01 mg/L durante el año 2017, en nuestro estudio en la ilustración 16 se observa que el 93,33% superó la concentración de ,01 mg/L, la similitud de los resultados se debe a las particularidades de la zona de estudio, como la fuente de contaminación que existe en ambos lugares debido a que en ambos ríos existe una descarga de aguas residuales y residuos provenientes de las plantas de beneficio con altas concentraciones de arsénico ⁶⁵.

Otro estudio realizado en Pakistán durante el año 2016 tuvo el objetivo de evaluar la calidad del agua potable con respecto al arsénico y su impacto en la salud donde se tomaron 44

muestras de agua subterránea en tres puntos de muestreo donde las concentraciones de arsénico fueron altas oscilando entre 11 a 828 mg/L determinando que el área se encuentra en un alto riesgo de contaminación por arsénico ⁶⁶.

Las concentraciones de arsénico en muestras de sedimento recolectadas en 3 puntos de muestreo con un total de 9 muestras de sedimento presentaron un rango de 3,15 mg/L a 29,36 mg/L (tabla 10), el límite establecido según la Normativa Internacional Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic life es de 5,900ppm por lo tanto la concentración es alta. (tabla 13), (ilustración 16)

En un estudio realizado por Willy Baeyens en durante el año 2019 en Brasil se encontraron altos contenidos de arsénico en sedimento de 270 mg/Kg, estos resultados se debe a que existe una alta contaminación debido al impacto que existe en esta zona costera donde existen emisiones de plantas metalúrgicas, plantas fertilizantes de fosfato y minerías de oro y hierro por fuentes de origen antropogénico por lo que existe una gran contaminación ⁶⁷.

Otro estudio realizado por Sonia Montesdeoca en el año 2017, con el fin de evaluar la contaminación que existe en el río Carrizal del cantón Bolívar provincia de Manabí donde se determinó que ninguna de las 9 muestras de sedimento superó el límite establecido por la Normativa Internacional Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic life ⁶⁸.

Tanto a las muestras de agua como de sedimento se les realizó las pruebas de normalidad con la prueba de Shapiro Wills debido a que el tamaño de muestra fue de menor de 30, dando una significancia mayor de 0,05 aceptamos la hipótesis teórica, porque concluimos que existe evidencia estadística suficiente para afirmar que la concentración promedio de arsénico en muestras de sedimento y agua del Río Calera, supera el nivel permisible según las normativas vigentes del Ecuador.

4. CONCLUSIÓN.

- A. Al finalizar el trabajo de titulación se determinó concentraciones de arsénico en muestras de agua y sedimento del río Calera mediante el método de espectroscopia de absorción atómica de llama, el cual nos ha permitido obtener datos reales y confiables gracias a su sensibilidad y precisión.
- B. Se comprobó que el agua del río Calera del sector el Pache presenta una concentración de 0,610mg/L que equivalen al 93,33% los niveles que sobrepasa los límites permisibles establecidos por la norma INEN de calidad de agua destinada para el consumo humano que son de 0,001 mg/L mientras que la Organización Mundial de la salud permiten hasta 0,005mg/L, debido a que el sector se encuentra ubicado en una zona minera, lo que se comprueba que existen presencia de arsénico en el suelo lo cuales son liberados a los cuerpos hídricos superficiales y subterráneos, sumado a esto el usos de productos agroindustriales para eliminación de la plaga.
- C. Al comparar los resultados obtenidos de las muestras de sedimento del río Calera de sector el Pache con los valores de referencia establecidos por las normas Internacionales Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Aquatic life cuyo límite máximo de arsénico en sedimento es de 5,999 mg/L; las muestras de sedimento que hemos analizado se encuentran por encima de los límites establecidos con una concentración de 15,3200 mg/L que equivalen al 77,8%.

5. RECOMENDACIONES.

1. Deben realizarse otras investigaciones en zonas que no fueron consideradas en estudio, con la finalidad de incluir a todos los riachuelos y ríos que conectan con el río del Calera
2. Continuar con trabajos de investigación referente a la presencia de arsénico en suelos y agua ya que estos forman parte del desarrollo de los cultivos, además se debería dictar charlas para capacitar al agricultor sobre el uso de los agroquímicos con arsénico y lo perjudicial que resultan ser para la población.
3. Se deberían realizar más investigaciones relacionadas a la minería en el Ecuador, enfocados a los daños que ocasiona en el medio ambiente, como en la salud, ya que a pesar que Ecuador es considerado un país petrolero, en los últimos años ha incrementado de una manera considerable la explotación minera

6. BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Rezaie Boroon, Mohammad Hassan; Bradley Bowers, J. C. The Source of Arsenic and Nitrate in Borrego Valley Groundwater Aquifer. *Sci. Reasearch* **2014**, No. November, 1589–1602. <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2014.617145>.
- 2) Oviedo Anchundia, R.; Moina Quimí, Emy; Naranjo Morán, Jaime; Barcos Arias, J. Contaminación Por Metales Pesados En El Sur Del Ecuador Asociada a La Actividad Minera. *Res. Investig.* **2017**, 2, 1–5. DOI. 10.21931/RB/2017.02.04.5.
- 3) Campos Guerrero, D. I. Diagnóstico Ambiental de Las Descargas Mineras Liquidas y Sólidas En Los Recursos Hídricos Superficiales y Subterráneas Del Cantón Portovelo, Escuela Politécnica Nacional, 2013.
- 4) López, D. L.; Bundschuh, J.; Birkle, P.; Aurora, M.; Cumbal, L.; Sracek, O.; Cornejo, L.; Ormachea, M. Science of the Total Environment Arsenic in Volcanic Geothermal FI Uids of Latin America. *Sci. Total Environ.* **2012**, 429, 57–75.
- 5) Thakura, Barun Kumar; Gupta, V. Valuing Health Damages Due to Groundwater Arsenic Contamination in Bihar , India. *Econ. Hum. Biol.* **2019**, 35, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.ehb.2019.06.005>.
- 6) Knight, A. W.; Kalugin, N. G.; Coker, E.; Ilgen, A. G. Water Properties under Nano-Scale Confinement. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (September 2018), 1–12. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-44651-z>.
- 7) Fernandez Cirelli, A. El Agua: Un Recurso Esencial. *Quim. Viva* **2012**, 11, 147–170.
- 8) Zekai, Ş. Water Science Basic Information. In *Practical and Applied Hydrogeology*; Elsevier, 2015; pp 1–41. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800075-5.00001-7>.
- 9) Kundzewicz, Z. W. . *Water Cycle*, 2nd ed.; Elsevier Inc., 2018; Vol. 3. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11203-5>
- 10) Angel de Miguel; Lado, Julio, J; Martinez, Virtudes; Leal, Maria; Garcia, R. El Ciclo Hidrológico : Experiencias Prácticas Para Su Comprensión. *Enseñanza las Ciencias la Tierra* **2009**, 17, 78–85.
- 11) Vallero, D. A. Water and the Atmosphere. In *Air Pollution Calculations*; Elsevier, 2019; pp 145–174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814934-8.00007-7>.

- 12) Alvarez, César, A; Vergara Murillo, Freddy, M. Acevedo Barrios, Rosa, L; Severiche Sierra, Carlos, A. Evaluación Analítica Para La Determinación de Arsénico y Selenio En Aguas Por Espectroscopía de Absorción Atómica. *Rev. Boliv. Quim.* **2014**, 31 (1), 10–14.
- 13) Juncos, R.; Arcagni, M.; Squadrone, S.; Rizzo, A.; Arribére, M.; Barriga, J. P.; Battini, M. A. Interspecific Differences in the Bioaccumulation of Arsenic of Three Patagonian Top Predator Fish: Organ Distribution and Arsenic Speciation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, 168 (October 2018), 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.077>.
- 14) Reis, Vanessa; Duarte, Armando, C. Occurrence, Distribution, and Significance of Arsenic Speciation. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier B.V., 2019; pp 1–14. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2019.03.006>.
- 15) Gülin Gökçen, K. Arsenic Toxicity. *J. Otol.* **2016**, 11 (1), 13–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joto.2016.03.001>.
- 16) Rangel Montoya, Edelweiss Airam; Montañez Hernandez, Lilia E; Luevanos Escareño, Miriam P; Balagurusamy, N. Impacto Del Arsénico En El Ambiente y Su Transformación Por Microorganismo. *Terra Latinoam.* **2015**, 33 (2), 103–118.
- 17) Pizzali Medina, Maria; Robles, Pamela; Mendoza, Monica; Torres, C. Ingesta de Arsénico: El Impacto En La Alimentación y La Salud Humana. *Rev Peru Med Exp Salud Publica* **2018**, 35 (1), 93–102.
- 18) Sci, J. E.; Change, C.; Panagiotaras, D.; Nikolopoulos, D. Earth Science & Climatic Change Arsenic Occurrence and Fate in the Environment; A Geochemical Perspective. *Earth Sci Clim Chang.* **2015**, 6 (4). <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7617.1000269>.
- 19) Swaran J. S, F. Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In *Handbook of Arsenic Toxicology*; Elsevier, 2015; pp 1–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00001-0>.
- 20) Bruce, A; Fowler, C. H; Selene, J; Chou, Robert L; Jones, Dexter W; Sullivan, JR; Chen, C. J. Arsenic. In *Handbook on the Toxicology of Metals*; Elsevier, 2015; pp 581–624. <https://doi.org/10.1016/B978-012369413-3/50074-4>.
- 21) Mandal., P. An Insight of Environmental Contamination of Arsenic on Animal Health. *Emerg. Contam.* **2017**, 3, 2–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2017.01.004>.

- 22) Fowler, B. A.; Jones, R. L. Arsenic. In *Handbook on the toxicology of metals (Third Edition)*; Elsevier, 2007; pp 367–406.
- 23) Chilakapati, Jaya; Wallace, Kathleen; Hernandez-Zavala, Araceli ; Moore, Tanya; Ren, Hongzu; Kitchin, K. T. Pharmacokinetic and Genomic Effects of Arsenite in Drinking Water on Mouse Lung in a 30-Day Exposure. *SAGE* **2015**, No. June, 1–11. DOI: 10.1177/1559325815592392.
- 24) Ramírez, A. V. Exposición Ocupacional y Ambiental Al Arsénico . Actualización Bibliográfica Para Investigación Científica. *Am. Coll. Occup. Environ. Med.* **2013**, 74 (3).
- 25) Carabantes, A. G.; De Fernicola, Nilda. A, G. G. Arsénico En El Agua de Bebida : Un Problema de Salud Pública. *Rev. Bras. Ciências Farm.* **2003**, 39.
- 26) Suares Sola, M.L; González DElgado, F.J; Weller Gonzales, D; Rubio Armendariz, C; Hardisson de la Torre, A. Análisis, Diagnóstico y Tratamiento de Las Intoxicaciones Arsenicales. *Cuad. Med. Forense* **2004**, 35, 5–14.
- 27) Taylor, V.; Goodale, B.; Raab, A.; Schwerdtle, T.; Reimer, K.; Conklin, S.; Karagas, M. R.; Francesconi, K. A. Human Exposure to Organic Arsenic Species from Seafood. *Sci. Total, Environ.* 2016, 580, 266–282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.113>.
- 28) Carballo, A.; Souza, M. De; Gomes, M.; Inácio, D. A.; Pestana, A. Arsenic Exposure and Effects in Humans : A Mini - Review in Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2018**, 76 (3). <https://doi.org/10.1007/s00244-018-00586-6>.
- 29) Chatterjee, S.; Moogoui, R.; Gupta, D. K. Arsenic : Source , Occurrence , Cycle , and Detection. In *Arsenic Contamination in the Environment*; Chatterjee, D. K. G., Ed.; Springer International Publishing, 2017; p 23. DOI: 10.1007/978-3-319-54356-7
- 30) Jomova, K.; Jenisova, Z.; Feszterova, M.; Baros, S.; Liska, J.; Hudecova, D.; Rhodes, C. J.; Valko, M. Arsenic : Toxicity , Oxidative Stress and Human Disease. *Appl. Toxicol.* **2011**, No. February, 95–107.
- 31) Wiele, T. Van De; Laing, G. Du; Calatayud, M. Arsenic from Food : Biotransformations and Risk Assessment. *Curr. Opin. Food Sci.* **2015**, 6, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2015.11.004>.

- 32) Singh Patel, Khageshwar ;Lal Sahu, Bharat; Ramteke, Shobhana; Bontemp, E. Contamination of Paddy Soil and Rice with Arsenic. *J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif)*. **2016**, No. April, 689–698. <https://dx.doi.org/10.4236/jep.2016.75061>.
- 33) Watt, C; Le, X. C. Arsenic Speciation in Natural Waters. In *In Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*; American Chemical Society, 2003.
- 34) Garnero, P. L.; Monferran, M. V; González, G. A.; Gribo, J. Assessment of Exposure to Metals , As and Se in Water and Sediment of a Freshwater Reservoir and Their Bioaccumulation in Fish Species of Different Feeding and Habitat Preferences. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *163* (March), 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.023>.
- 35) Pal, P. Introduction to the Arsenic Contamination Problem. In *Groundwater Arsenic Remediation*; Elsevier, 2015; pp 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801281-9.00001-1>.
- 36) Baeyens, W.; Mirlean, N.; Bundschuh, J.; Winter, N. De; Baisch, P.; Manoel, F.; Júnior, S.; Gao, Y. Arsenic Enrichment in Sediments and Beaches of Brazilian Coastal Waters: A Review. *Sci. Total Environ.* **2019**, *681*, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.126>.
- 37) Beldowski, Jacek; Szubska, Marta; Emelyanow, Emelyan; Garnaga, Gallina; Drzewinska, Anna; Beldowska, Magdalena; Vanninen, Paula; Ostin, Anders; Fabisiak, J. Arsenic Concentrations in Baltic Sea Sediments Close to Chemical Munitions Dumpsites. *Deep. Res. II* **2015**, *128*, 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.03.001>.
- 38) Singh, R.; Singh, S.; Parihar, P.; Pratap, V. Arsenic Contamination, Consequences and Remediation Techniques: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *112*, 247–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>.
- 39) Fontcuberta, M.; Calderon, J.; Villalbí, J. R.; Centrich, F.; Porta, S.; Espelt, A.; Duran, J.; Nebot, M.; Almagro, À. Total and Inorganic Arsenic in Marketed Food and Associated Health Risks for the Catalan (Spain) Population. *Agric. food Chem.* **2011**, *59*, 10013–10022. .DOI: 10.1021/jf2013502.
- 40) Costa, M. Review of Arsenic Toxicity , Speciation and Polyadenylation of Canonical Histones. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2019**, *375* (May), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2019.05.006>.

- 41) Jain, C. K.; Ali, I. Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques. *Elsevier Sci.* **2000**, *34* (17), 4304–4312.
- 42) Kapp Jr, R. Arsenic: Toxicology and Health Effects. In *Encyclopedia of Food and Health*; Elsevier Ltd., 2016; pp 256–265. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00043-X>.
- 43) Litter, M. Actualización La Problemática Del Arsénico En La Argentina : El HACRE. *SAEGRE* **2010**, *XVII* (I), 5–10.
- 44) Litter, M. I.; Ingallinella, A. M.; Olmos, V.; Savio, M.; Difeo, G.; Botto, L.; Mónica, E.; Torres, F.; Taylor, S.; Frangie, S.; et al. Arsenic in Argentina: Occurrence, Human Health, Legislation and Determination. *Sci. Total Environ.* **2019**, *676*, 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>.
- 45) Gong, Z.; Lu, X.; Watt, C.; Wen, B.; He, B.; Mumford, J.; Ning, Z.; Xia, Y.; Le, X. C. Speciation Analysis of Arsenic in Groundwater from Inner Mongolia with an Emphasis on Acid-Leachable Particulate Arsenic. *Anal. Chim.* **2006**, *555*, 181–187.
- 46) Chung, J. Y.; Yu, S. D.; Hong, Y. S. Environmental Source of Arsenic Exposure. *Prev Med Public Health.* **2014**, *47*, 253–257.
- 47) Organization, W. H. *Guidelines for Drinking-Water Quality*; 2011.
- 48) INEN. *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108*; Quito- Ecuador, 2014.
- 49) Constitución de la República del Ecuador. *Asamblea Constituyente*; 2008.
- 50) Granda Flores, M. D. Análisis Hidrológico y Calidad Del Agua Por Contenido de Sólidos, Casos de Estudio: Río Calera y Amarillo - Cuenca Del Puyango, Universidad Técnica Particular de Loja, 2017.
- 51) Sigüenza López, R. P. . *MUNICIPAL DE PORTOVELO ACTUALIZACIÓN Y ALINEACIÓN DEL PLAN DE DESARROLLO Y ORDENAMIENTO TERRITORIAL DEL*; Portovelo, 2019.
- 52) INEN. *NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2176 : 2013*; Quito- Ecuador, 2013.
- 53) Ecuatoriana, N. T. *Instituto Ecuatoriano de Normalización*; Quito- Ecuador, 2013.

- 54) Rica, U. D. C.; Alfaro, B.; Diego, J.; Rica, U. D. C.; Rica, C.; Grecia, D. E. L.; John, M. S.; Bola, D. Determinacion de Arsenico En Agua Potable Del Cantón De Grecia. *InterSedes* **2016**, XVII (35), 1–11.
- 55) Gallegos, Wilma; Vega, María; Noriega, P. Espectroscopia de Absorción Atómica Con Llama y Su Aplicación Para La Determinación de Plomo y Control de Productos Cosméticos. *Rev. Ciencias la vida* **2012**, 15 (18–25), 9.
- 56) Hill, S. J.; Fisher, A. S. Atomic Absorption , Methods and Instrumentation. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier Ltd., 2017; pp 37–43. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6>.
- 57) Diaz, H. B. ACONDICIONAMIENTO DE SEÑALES PARA UN ESPECTROFOTÓMETRO DE LUZ UV-VISIBLE, 2011.
- 58) Pazos Capeans, P. Biodisponibilidad de Cromo En Sedimentos Marinos de La Ría de Arousa, Universidad de Santiago de Compostela, 2007.
- 59) Fernández-sánchez, M. L.; Fernández-arguelles, M. T.; Costa-fernández, J. M. Optical Atomic Emission Spectrometry / Flame Photometry. In *Encyclopedia of Analytical Science, 3rd Edition*; Elsevier Inc., 2018; pp 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14533-0>.
- 60) SanMiguel Torres, Jessica Ximena; Guerrero Carrera, S. R. “Validacion Del Metodo Para Determinar Pb, Cd, Ni Por Espectrometria de Absorcion Atomica de Llama En Agua y Suelo,” Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2017.
- 61) Mora, A.; Jumbo Flores, D.; González Merizalde, Max; Bermeo Flores, S. A. Niveles de Metales En Sedimento Del La Cuenca Del Río Puyango, Ecuador. *Rev. Int. Contam. Ambie* **2016**, 32 (4), 385–397. DOI: 10.20937/RICA.2016.32.04.02.
- 62) Chela Tenelema, D. A.; Córdor Simbaña, C. G. Evaluación Del Riesgo Sanitario Ambiental Por Exposición de Arsénico y Mercurio Presente En Los Sedimentos Del Distrito Minero Portovelo - Zaruma, Universidad Nacional de Chimborazo, 2017.
- 63) Belmonte Serrato, Francisco; Romero Díaz, Asuncion; Moreno Brotons, J. Contaminación Ambiental Por Estériles Mineros En Un Espacio Turístico En Desarrollo, La Sierra Minera de Cartagena- La Unión (Sureste de España). *Cuad. Tur.* **2010**, 25 (11–24), 15.

- 64) Ministerio del Ambiente. *Ordenamiento Ambiental Integral En La Cuenca Del Río Puyango* .; 2014.
- 65) Mendoza Cano, Oliver; Sánchez Piña, Ramón Alberto; Barron Quintana, Julian; Cuevas Arellano, Herguin Benjamin; Escalante Minakata, Pilar; Solano Barajas, R.; Amb, D. S. Riesgos Potenciales de Salud Por Consumo de Agua Con Arsénico En Colima , México. *Salud Publica Mex.* **2017**, 59 (1), 24–40. <http://dx.doi.org/10.21149/8413>.
- 66) Rasool, A.; Farooqi, A.; Masood, S.; Hussain, K. Arsenic in Groundwater and Its Health Risk Assessment in Drinking Water of Mailsi , Punjab , Pakistan. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2016**, 22 (1), 187–202. <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2015.1056295>.
- 67) Baeyens, W.; Mirlean, N.; Bundschuh, J.; Winter, N. D.; Baisch, Paulo; Rodrigues da Silva Junior, Flavio Manoel; Gao, Y. Arsenic Enrichment in Sediments and Beaches of Brazilian Coastal Waters. *Sci. Total Environ.* **2019**, 681, 143–154 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.126>.
- 68) Montesdeoca Rivera, Sonia Pamela ; Zamora Looor, R. L. Concentracion de Arsenico En Agua y Sedimento En El Rio Carrizal Del Canton Bolivar, Provincia de Manabi., Escuela Superior Politecnica Agropecuaria de Manabi Manuel Felix Lopez, 2017.